

SÉRIE A, N° 878

N° D'ORDRE :

1681

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ROBIN

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE, ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÉACTIF « IODE + AL-CALI ». ACTION SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES A FONCTION AZOTÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *2* Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*
BLAISE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

SÉRIE A, N° 878

N° D'ORDRE :

1681

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ROBIN

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE, ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÉACTIF « IODE + AL-CALI ». ACTION SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES A FONCTION AZOTÉE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9^e Juin 1921 devant la Commission d'examen

MM. HALLER..... *Président.*

FABRY..... } *Examineurs.*
BLAISE..... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.	
<i>Doyen</i>	MOLLIARD, <i>Prof</i> ...	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.....	
	P. PUISEUX.	
<i>Profess. honoraires</i> ..	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ	
	BOUTY.....	
	LIPPMANN.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
<i>Professeurs</i>	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON.....	Physique théorique et physique céleste.
	DRACH.....	Mathématiques générales.
	C. FABRY.....	Physique. —
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée
	N.....	Histologie.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste
	RABAUD.....	Biologie générale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A LA MÉMOIRE DE MON FILS
JEAN-PAUL, ADOLPHE

Le présent travail a été effectué au laboratoire et sous la direction de M. le Professeur BOUGAULT. Ses affectueux conseils et ses encouragements répétés ont seuls rendu possible l'achèvement de cette tâche. Qu'il me soit permis de lui donner ici l'assurance de ma respectueuse gratitude : les heures passées près de lui, dans le calme du laboratoire, loin du souci des affaires, compteront parmi les plus douces de ma vie.

J'adresse également mes remerciements reconnaissants à M. le Professeur MOUREU dont la haute autorité a joué un rôle si important dans ma formation scientifique et dans la direction de mes travaux. Que le maître veuille bien accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour les marques de bonté qu'il m'a toujours données.

Je ne saurais oublier ici mes bons amis DUFRAISSE et LEPAPE dont les conseils m'ont été si souvent précieux.

Merci encore à tous ceux qui m'ont soutenu et aidé, notamment à mon personnel dont le dévouement m'a procuré les loisirs nécessaires à l'accomplissement de mon travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÉACTIF “ IODE + ALCALI ”

ACTION SUR QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES A FONCTION AZOTÉE

INTRODUCTION

Le réactif « Iode + Alkali » a été assez fréquemment employé en chimie organique et a déjà donné lieu à des applications intéressantes.

Son action se traduit, tantôt par une oxydation, comme dans la transformation des mercaptans en disulfures ou de l'indol en indigo, tantôt par une substitution iodée, comme dans le passage de la phtaléine à la tétraiodophtaléine, du pyrrol au tétraiodopyrrol, de l'antipyrine à l'iodantipyrine. Quelquefois les deux actions se produisent simultanément et on obtient des dérivés à la fois oxydés et iodés. C'est ce qui se passe dans l'action de l'iode et de la soude sur le phénol et sur les acides oxybenzoïques qui tous donnent du rouge de Lautmann ou tétraiododioxydiphénylène :

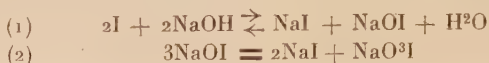


La préparation de l'iodoforme à partir de l'alcool et de l'acétone comporte également une oxydation et une iodation simultanées.

Avant de commencer l'exposé de nos recherches, nous

allons rappeler, en quelques mots, ce que nous savons de l'évolution du système Iode + Alkali (1).

Les réactions qui interviennent quand on met l'iode en présence d'un alcali, en solution aqueuse, peuvent être exprimées par les équations :



la première de ces réactions étant réversible, la seconde étant irréversible.

Il y a donc tendance à la formation d'une proportion d'hypoiodite donnée par la loi d'action de masse d'après l'équation (1) et dépendant des concentrations de l'iode, de l'alcali ionisé (ou si l'on préfère de la concentration des ions OH) et de l'iodeure.

Mais l'hypoiodite se transforme, d'après l'équation (2) en iodeure et iodate. La vitesse de cette réaction est proportionnelle au cube de la concentration; elle croît donc très vite avec celle-ci. Il en résulte que l'hypoiodite ne pourra jamais exister en quantité considérable dans le mélange.

La vitesse de l'équation (1) règle la vitesse d'évolution du système. Plus les concentrations de l'iode et de l'alcali seront grandes plus celui-ci sera ionisé, moins il y aura d'iodure en présence, plus la formation d'hypoiodite sera abondante et rapide. De fait, si on se place en présence de lessive de soude, la disparition de l'iode est presque instantanée. Au contraire, en présence de bicarbonate, la transformation de l'iode en iodeure et iodate est extrêmement lente.

Si nous introduisons dans le milieu un corps susceptible de réagir sur l'hypoiodite d'après l'une des deux équations :



une partie de l'hypoiodite échappera à l'équation (2) et cette

(1) Voir pour plus de détails J. BOUGAULT, *J. Ph. et Ch.* (7), XVI, 33.

fraction utilement employée sera d'autant plus grande que la vitesse des réactions (3) et (4) sera supérieure à celle de la réaction (2).

En fait, le potentiel oxydant est d'autant plus élevé que l'alcali est plus concentré et plus ionisé. Ainsi nous verrons l'iode et la soude produire des réactions que l'iode et le carbonate de soude ne peuvent pas réaliser.

Si maintenant plusieurs degrés d'alcalinité permettent d'arriver au même résultat, il y aura lieu de choisir, pour produire la réaction cherchée celui qui met en œuvre l'alcali le plus faible : c'est celui qui utilise au mieux la capacité oxydante du réactif.

Nous avons fait agir le réactif « Iode + Alkali » sur les dérivés azotés suivants de quelques aldéhydes et nitriles aromatiques : oximes, amidoximes, hydramides, amidines.

Action sur les oximes. — L'action du réactif Iode + Alkali sur les aldoximes nucléaires se traduit par une oxydation. Il y a formation, avec de bons rendements, du peroxyde correspondant. C'est le carbonate de soude qui convient le mieux pour cette réaction : en présence de lessive de soude la réaction est trop brutale ; en présence de bicarbonate elle est trop lente, tout en conduisant dans les trois cas au même résultat qualitatif.

La stabilité du groupement oxime varie beaucoup avec la nature du radical sur lequel il est fixé. Les aldoximes extra-nucléaires (oximes phénylacétiques, phénylpropyloxy) sont détruites avec retour à l'aldéhyde primitive. Par contre les cétoximes résistent presque complètement à l'action oxydante du milieu.

L'étude des peroxydes d'oximes nous a permis de préciser leur mode de décomposition et d'obtenir quelques composés nouveaux de la série des azoximes et des oxoazoximes.

Action sur les amidoximes. — Dans le cas des amidoximes l'action oxydante du réactif est différente suivant qu'on

opère en présence d'alcali libre ou carbonaté. Dans le premier cas la fonction oxime est entièrement détruite avec retour au nitrilé. En présence de carbonate de soude au contraire, la benzénylamidoxime donne, avec de très bons rendements la benzénylhydrazoximaminobenzylidène, tandis que l'anisényl et la piperonénylamidoxime ne sont pratiquement pas attaquées. La phénylacéténylamidoxime au contraire est oxydée par l'iode dans les mêmes conditions avec retour au cyanure de benzyle.

Action sur les hydramides. — Là encore le réactif iode + carbonate de soude manifeste son action oxydante et conduit aux cyaphénines correspondantes à l'aldéhyde employée. Les rendements sont assez bons. Nous étudierons en même temps l'hydrolyse des cyaphénines qui, opérée avec ménagement, donne des amidines.

Action sur les amidines. — Par contre, si on applique le réactif Iode + Alkali aux amidines on obtient des dérivés iodés, les iodamidines, qui forment une nouvelle série organique.

Les iodamidines présentent la propriété intéressante de renfermer leur iode sous la forme de dérivé hypoïdeux : traitées par un acide, en présence d'iodure de potassium, elles dégagent deux atomes d'iode par molécule d'iodamidine mise en œuvre.

Bien que les iodamidines ne soient pas les premiers composés signalés présentant cette propriété, leur stabilité assez grande jointe à leur grande réactivité en font des corps très curieux.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU RÉACTIF IODE + ALCALI SUR LES OXIMES

CHAPITRE PREMIER. — Action sur la benzaldoxime.

Peroxyde de Benzaldoxime. Benzoylbenzaldoxime. Dibenzényloxoazoxime.

Pages

9

	Pages
CHAPITRE II. — Décomposition et oxydation du peroxyde de benzaldoxime	15
CHAPITRE III. — Action sur l'anisaldoxime. Peroxyde d'anisaldoxime. Décomposition et oxydation du peroxyde d'anisaldoxime. Dianisénylazoxime. Dianisényloxoazoxime.	20
CHAPITRE IV. — Action sur la pipéronaldoxime. Peroxyde piperonaldoxime. Décomposition du peroxyde de piperonaldoxime. Dipipéronénylazoxime. Dipipéronényloxoazoxime.	27
CHAPITRE V. — Action sur les oximes des aldéhydes cinnamiques et orthonitrobenzoïques. Peroxyde d'oxime cinnamique ; peroxyde d'oxime orthonitrobenzoïque	32

DEUXIÈME PARTIE

ACTION SUR LES AMIDOXIMES

Action sur les benzényl, anisényl, piperonényl, phénylacétényl amidoximes	34
---	----

TROISIÈME PARTIE

ACTION SUR LES HYDRAMIDES

CHAPITRE PREMIER. — Action sur l'hydrobenzamide ; hydrolyse de la cyaphénine ; hydrolyse de la diphenylméthylcyanidine	40
CHAPITRE II. — Action sur l'anisylhydramide. Hydrolyse de la tri-p-méthoxyphénylcyanidine	44
CHAPITRE III. — Action sur l'hydropipéronalamide. Hydrolyse de la tri-méthylènedioxyphénylcyanidine	46

QUATRIÈME PARTIE

ACTION SUR LES AMIDINES, IODAMIDINES

CHAPITRE PREMIER. — Action de l'iode et de la soude sur la benzamidine. Benziodamidine	52
--	----

	Pages
CHAPITRE II. — Action de l'anhydride acétique sur la benziodamidine	59
CHAPITRE III. — Action de l'iode et de la soude sur la para-tolylamidine. Paratolyliodamidine. Ac- tion de l'anhydride acétique sur la paratolylio- damidine	65
CHAPITRE IV. — Action de l'iode et de la soude sur l'anisamidine et la pipéronylamidine. Anisio- damidine. Piperonyliodamidine.	66

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU RÉACTIF « IODE + ALCALI » SUR LES OXIMES

Si on fait agir l'iode en présence de carbonate de soude sur les oximes de la benzaldéhyde, de l'aldéhyde anisique et du pipéronal, c'est l'action oxydante du réactif qui se manifeste. On obtient, avec de bons rendements, les peroxydes correspondants.

Espérant généraliser ce mode d'obtention des peroxydes d'oximes, nous avons essayé de l'étendre à un certain nombre d'oximes d'aldéhydes et de cétones de fonctions assez variées.

En dehors des oximes d'aldéhydes nucléaires, seule l'aldéhyde cinnamique nous a donné un peroxyde. Les oximes des aldéhydes phényléthylque et phénylpropylque ne nous ont donné que des huiles incristallisables (destruction totale du groupe NOH avec retour à l'aldéhyde plus ou moins altérée).

Il semble que la présence au voisinage de la fonction aldéhyde de groupements fortement électronégatifs comme le noyau benzénique dans les aldéhydes nucléaires, de la double liaison dans l'aldéhyde cinnamique soit nécessaire pour donner une stabilité suffisante au peroxyde d'oxime.

Les cétoximes étudiées (camphoroxime, acétophénone oxime, oxime de la 1.5.5. triméthyl. Δ_6 . cyclohexénone. 2.) n'ont pas données de peroxyde. Elles se sont montrées beaucoup plus stables que les aldoximes et ont résisté en presque totalité à l'action oxydante de l'iode. On retrouve l'oxime en grande partie inaltérée. La petite partie qui a disparu a été transformée en cétone par destruction totale de l'hydroxylamine.

Dans les pages qui vont suivre nous allons étudier en détail l'oxydation de quelques oximes ainsi que les peroxydes correspondants et leurs dérivés.

L'oxydation des oximes a été réalisée pour la première par Beckmann ⁽¹⁾ en utilisant comme agent oxydant les vapeurs nitreuses préparées par action de l'acide arsénieux sur l'acide azotique de $D = 1,40$. En partant de la benzaldoxime il a d'abord obtenu le peroxyde de benzaldoxime (1), puis en prolongeant l'action oxydante des vapeurs nitreuses, il arrive au peroxyde de benziledioxime (2) par soudure des deux chaînes carbonées.

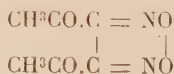


Beckmann, puis Scholl ont également fait réagir sur la benzaldoxime le ferricyanure de potassium et ont obtenu les mêmes résultats.

En dehors des travaux de Minunni et Cima ⁽²⁾ et ceux de Hartwig Franzen et Zimmermann ⁽³⁾ sur l'oxydation de l'anisaldoxime par les éthers nitreux (nitrites d'éthyle et d'amyle) qui ont conduit ces auteurs au peroxyde d'anisaldoxime :



et des recherches de Sloan Mill ⁽⁴⁾ sur l'isonitrosoacétone qui lui donnent le peroxyde de diacétylglyoxime :



les efforts des chercheurs se sont surtout portés sur l'oxydation des dioximes.

⁽¹⁾ BECKMANN, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXII, 1588 (1889).

⁽²⁾ MINUNNI et CIMA, *Att. R. Ac. Lincei* (5), XIV, II, 518-528.

⁽³⁾ HARTWIG FRANZEN et ZIMMERMANN, *J. Pract. Chem.* (2), LXXIII, 253 (1906).

⁽⁴⁾ SLOAN MILL, *Chem. News*, LXXXVIII, 227 (1903).

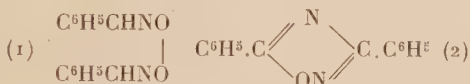
CHAPITRE PREMIER

Action sur la benzaldoxime.

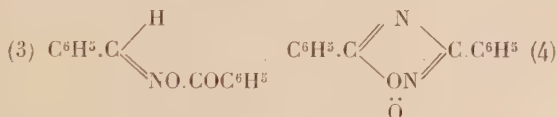
PEROXYDE DE BENZALDOXIME. BENZOYL BENZALDOXIME.

DIBENZÈNYLOXOAZOXIME

L'action oxydante de l'iode en présence de carbonate de soude sur la benzaldoxime nous a permis de caractériser dans cette réaction, outre le peroxyde de benzaldoxime (1), la dibenzénylazoxime (2) et l'acide benzoïque déjà signalé par



Beckmann (*loc. cit.*) dans l'oxydation de la benzaldoxime par les vapeurs nitreuses, de la benzoylbenzaldoxime (3) et de la dibenzényloxoazoxime (4) (1).



Voici la technique que nous avons suivie :

100 g. de benzaldoxime rectifiée dans le vide (mélange des isomères α et β) sont dissous dans 300 cc. de benzène. On y ajoute une solution de 375 g. de carbonate de soude cristallisé dans 1000 cc. d'eau. On agite mécaniquement et on verse peu à peu 425 cc. de solution d'iode au 1/5^e (2), soit jusqu'à excès persistant pendant 12 heures. Au bout de ce temps on détruit l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude.

(1) BOUGAULT et ROBIN, *C. R.*, CLXIX, 341 (1919).

(2) Comme nous ferons un usage constant de cette solution au cours de notre travail, nous donnerons ici la formule que nous utilisons pour sa préparation :

Iode	200 g.
Iodure de potassium, . .	400 g.
Eau distillée Q. S. pour 1000 cc.	

Elle renferme donc 1 g. d'iode pour 5 cc.

Dès le début de l'addition de l'iode, on observe la formation d'un précipité cristallin, se présentant au microscope sous forme de petits prismes trapus, qui est le peroxyde de benzaldoxime. La réaction terminée, on l'isole par filtration.

On sépare le benzène des eaux mères par décantation. Dans ces dernières on caractérise sans peine l'acide benzoïque ainsi que les produits d'oxydation de l'hydroxylamine (acide nitreux ou hyponitreux).

Le benzène est évaporé à froid. Par des cristallisations fractionnées du résidu (solution dans l'éther et précipitation à l'éther de pétrole), on peut séparer du mélange de la benzoylbenzaldoxime et de la dibenzényloxoazoxime. Cette méthode longue et pénible ne permet pas d'obtenir de quantité importante de ces deux composés,

On arrive d'emblée à une séparation à peu près complète en utilisant la propriété que nous avons reconnue à ces deux corps de donner, dans des conditions bien déterminées, des combinaisons d'addition iodées peu solubles dans les solvants organiques.

a) Si à une solution de dibenzényloxoazoxime dans l'éther on ajoute une solution concentrée d'iode dans le même solvant, on obtient de suite un précipité cristallin formé de longues aiguilles mordorées entraînant la presque totalité de la dibenzényloxoazoxime. Ce composé, assez stable répond à la formule $C^{14}H^{10}N^2O^2I^2$. Il permet de régénérer la dibenzényloxoazoxime par action de l'hyposulfite de soude.

b) La benzoylbenzaldoxime en solution benzénique, traitée par l'iode en présence de carbonate de soude, donne une combinaison iodée peu soluble dans le benzène et qui se sépare sous forme de longues aiguilles noires. Là encore l'action de l'hyposulfite de soude permet de régénérer le composé primitif.

En se basant sur ces propriétés, la séparation des deux corps devient très facile.

Le résidu de l'évaporation du benzène est repris par l'éther.

On ajoute un excès de solution saturée d'iode dans l'éther. Il se fait un abondant précipité qu'on essore. On régénère la dibenzényloxoazoxime par l'hyposulfite de soude et on la purifie par cristallisation dans le benzène.

La solution étherée séparée des cristaux de diiododibenzényloxoazoxime est évaporée à son tour. Le résidu est repris par le benzène et la solution est agitée avec une solution de carbonate de soude. La combinaison iodée de la benzoylbenzaldoxime se sépare. Le précipité est essoré, traité par l'hyposulfite de soude qui donne la benzoylbenzaldoxime. On purifie cette dernière par cristallisation dans l'alcool.

Le benzène filtré est traité par une solution d'hyposulfite de soude pour détruire l'iode qu'il retient en solution. On l'évapore. Il reste une huile qu'on entraîne à la vapeur d'eau. L'huile entraînée est traitée par le bisulfite qui donne une combinaison cristallisée, mais en proportion trop peu importante pour qu'on puisse caractériser avec certitude l'aldéhyde correspondante (vraisemblablement la benzaldéhyde). La portion de l'huile qui ne s'est pas combinée est du benzonitrile que l'on caractérise par son point d'ébullition et par sa transformation en benzénylamidoxime.

Enfin dans le résidu de l'entraînement on trouve de l'acide benzoïque et de la dibenzénylazoxime (Pf. 108⁰).

Le benzonitrile et l'acide benzoïque proviennent vraisemblablement de l'hydrolyse de la petite quantité de dibenzényloxoazoxime restante au cours de l'entraînement à la vapeur. On peut se demander également si la dibenzénylazoxime trouvée ne provient pas également, par réduction, de ce même composé.

PEROXYDE DE BENZALDOXIME

Nous ne nous étendrons pas sur les propriétés déjà décrites de ce corps ⁽¹⁾.

(¹) BECKMANN, *loc. cit.* ; WIELAND et SEMPER, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXXIX, 2522 (1906).

Nous avons trouvé comme point de décomposition 110° au lieu de 108° donné par les précédents auteurs. Cette donnée n'a du reste qu'une valeur toute relative, la température de décomposition variant dans une très large mesure avec la vitesse d'échauffement. Au bloc Maquenne, par exemple, la fusion ne devient instantanée que vers 160° .

Nous étudierons plus loin en détail l'oxydation de ce corps par l'iode et le carbonate de soude, ainsi que sa décomposition dans le benzène bouillant.

Nous avons fait une observation curieuse sur sa conservation. Un échantillon soigneusement purifié que nous avons placé dans un flacon en verre jaune et bouché à l'émeri s'est trouvé entièrement transformé en huile au bout de 18 mois. Par contre, un échantillon moins pur, simplement enveloppé dans un morceau de papier-filtre, s'est conservé intact. Comme les deux échantillons n'étaient pas initialement identiques, nous avons repris cette observation. Une partie du produit que nous conservions depuis 18 mois a été placée en tube scellé. D'autre part nous avons préparé un nouvel échantillon de peroxyde que nous avons purifié avec soin et que nous avons divisé en deux parties : l'une que nous avons placée en tube scellé, l'autre dans une enveloppe en papier-filtre. Au bout de 4 mois le contenu des deux tubes scellés était en grande partie liquéfié alors que les deux paquets ne présentaient pas trace d'altération.

On peut expliquer cette différence en admettant que le peroxyde se décompose avec une extrême lenteur dès la température ordinaire en donnant des produits qui catalysent sa décomposition. Dans les paquets en papier-filtre ces produits sont éliminés par volatilisation. Au contraire dans un récipient hermétiquement clos leur action se fait sentir avec une influence très rapidement croissante.

BENZOYLBENZALDOXIME

$C^6H^5.CH = NO.COC^6H^5$. Composé fondant à 103° . Nous

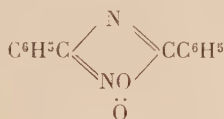
l'avons identifié avec le même corps provenant de l'action du chlorure de benzoyle sur la benzaldoxime (point de fusion du mélange 103^0).

Nous avons reconnu deux propriétés nouvelles à ce composé. Dissous dans l'acide acétique il déplace l'iode de l'iode de potassium. Il présente donc des propriétés oxydantes.

Dissous dans le benzène, il donne, traité par l'iode et le carbonate de soude une combinaison iodée.

Cette combinaison ne paraît pas très nettement définie. Les dosages d'iode que nous avons effectués ne nous ont pas donné de résultats constants et se sont toujours montrés plus ou moins inférieurs à la teneur correspondant à la fixation de 2I par molécule.

DIBENZÈNYLOXOAZOXIME

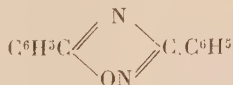


Ce corps se présente sous forme de longues aiguilles blanches brunissant rapidement à l'air. Nous avons retrouvé toutes les propriétés signalées pour ce composé par Wieland et Bauer ⁽¹⁾ qui l'ont obtenu en décomposant à froid l'acide benznitrolique par un acide.

Il fond en se décomposant à 135^0 (Wieland, qui dit avoir eu beaucoup de mal à le purifier, donne $130-131^0$).

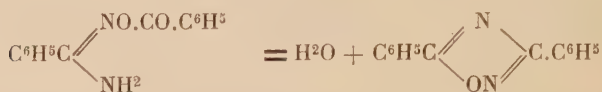
Hydrolysé par les acides ou les alcalis, il donne du benzonitrile, de l'acide benzoïque et de l'acide nitreux.

Réduit par le zinc et l'acide acétique, il donne de la dibenzénylazoxime :



⁽¹⁾ WIELAND et BAUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXXIX, 1486 (1906).

P. F. 108° que nous avons identifié par point de fusion du mélange avec le même produit préparé synthétiquement par chauffage de la benzoylbenzénylamidoxime :



Enfin le dosage du carbone et de l'hydrogène a donné les résultats suivants :

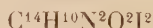
	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^2$	Trouvé
C o/o . . .	70,58	70,6 et 70,7
H o/o . . .	4,2	4,4 et 4,44

Il ne peut donc y avoir de doute sur l'identification du produit que nous avons obtenu avec la dibenzényloxoazoxime de Wieland et Bauer.

C'est un corps oxydant qui, en milieu acide, déplace l'iode de l'iodure de potassium.

Le passage très facile de l'oxoazoxime à l'azoxime par réduction explique pourquoi les auteurs précédents n'ont trouvé que ce dernier corps dans les produits d'oxydation de la benzaldoxime.

DIIODODIBENZÉNYLOXOAZOXIME



Si on traite une solution saturée de dibenzényloxoazoxime dans l'éther par une solution saturée d'iode dans l'éther, on obtient de suite une cristallisation abondante de diiododibenzényloxoazoxime.

Cette combinaison se présente sous forme de belles aiguilles mordorées. Elle est très stable.

Elle fond vers 140° avec décomposition, mais le point de fusion est mal défini. Elle est peu soluble dans l'éther (environ 3 o/o), plus soluble dans le chloroforme et dans le benzène. Ces solvants l'abandonnent inaltérée par évaporation.

Traitée par une solution d'hyposulfite en présence d'éther

ou de benzène, elle perd assez lentement son iode pour régénérer la dibenzényloxoazoxime.

Pour doser l'iode, nous avons dissous 0,430 de composé dans 30 cc. de chloroforme, puis versé de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration. On trouve ainsi que la prise d'essai contient 0 gr. 2218 d'iode, soit :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{10}N^2O^2I^2$
I o/o	51,58	51,6

RENDEMENTS

En résumé, dans l'oxydation de la benzaldoxime, nous avons obtenu les proportions suivantes des composés les plus importants isolés dans la réaction :

Peroxyde de benzaldoxime	environ	35 o/o
Benzoylbenzaldoxime	—	4 à 6 o/o
Dibenzényloxoazoxime.	—	15 à 20 o/o

en poids de l'oxime mise en œuvre.

CHAPITRE II

Décomposition et oxydation du peroxyde de benzaldoxime

I — DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE

a) *Décomposition spontanée*

Nous avons signalé plus haut que le peroxyde de benzaldoxime conservé en vase clos s'altérerait spontanément. Il nous a paru intéressant d'étudier les produits de cette altération spontanée et de les comparer à ceux fournis par la décomposition du peroxyde dans le benzène à l'ébullition.

A l'ouverture du flacon, on constate une légère pression, mais contrairement à ce qu'on pouvait attendre, on ne retrouve pas l'odeur des vapeurs nitreuses, mais bien plutôt celle des dérivés nitrés du benzène. Le flacon renferme une

huile épaisse, visqueuse contenant de petits cristaux en suspension.

L'huile, séparée des cristaux, est reprise par un peu de benzène et épuisée avec une solution étendue de soude (lessive de soude 10 cc., eau 100 cc.).

La solution alcaline ainsi obtenue est saturée de bicarbonate de soude. Il se sépare une huile qui est de la benzaldoxime et que l'on caractérise : 1° par ses produits de dédoublement, aldéhyde benzoïque et hydroxylamine ; 2° par sa transformation en peroxyde par l'iode et le carbonate de soude.

Après séparation de la benzaldoxime, on acidule par l'acide chlorhydrique qui précipite de l'acide benzoïque.

On constate que l'huile laissée par évaporation du benzène ne contient ni dibenzényloxoazoxime (en solution étherée, pas de précipité par addition d'un excès d'iode) ni benzoylbenzaldoxime (en solution benzénique, pas de précipité par action de l'iode en présence d'une solution de carbonate de soude).

Abandonnée à elle-même, cette huile cristallise lentement. Les cristaux essorés, purifiés par cristallisation dans l'alcool, fondent à 108° et sont identiques avec la dibenzénylazoxime synthétique.

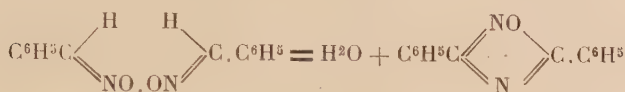
Enfin, dans la partie incristallisable on constate la présence de dérivés nitrés du benzène que l'on caractérise par réduction, diazotation, puis copulation en suivant la technique décrite par M. Guerbet (1).

b) *Décomposition dans le benzène à l'ébullition*

Beckmann (*loc. cit.*) a remarqué que le peroxyde de benzaldoxime, insoluble à froid dans le benzène et le chloroforme, se dissout dans ces solvants, à l'ébullition, si celle-ci est maintenue pendant un temps suffisant. Cette dissolution

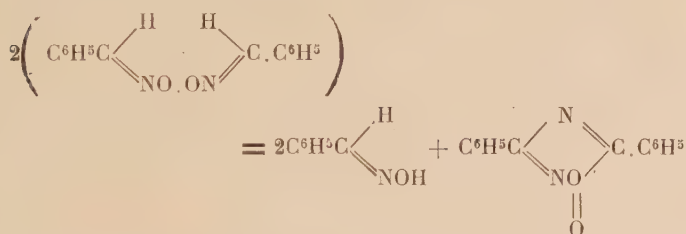
(1) GUERBET, *J. Ph. et Ch.* (7) XXII, 321, 1920.

est due à une décomposition que Beckmann, puis Wieland et Semper (*loc. cit.*) traduisent par l'équation ci-dessous :



Ayant repris l'étude de cette décomposition ⁽¹⁾ nous nous sommes rapidement aperçus que l'équation de Beckmann n'était pas valable. En effet on n'observe pas de formation d'eau au cours de la réaction. Comme d'après l'équation ci-dessus, 10 g. de peroxyde donnent 0 g. 75 d'eau, celle-ci ne peut passer inaperçue.

Nous avons reconnu que la décomposition du peroxyde de benzaldoxime donnait de la benzaldoxime et de la dibenzényloxoazoxime, deux molécules de peroxyde réagissant l'une sur l'autre suivant l'équation :



20 gr. de peroxyde finement pulvérisé sont mis en suspension dans 100 cc. de benzène. On porte à l'ébullition que l'on maintient, à reflux, jusqu'à dissolution complète, ce qui demande environ 1/2 heure. On refroidit rapidement la solution et on la divise en 2 parties.

Dans l'une on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique sec. Il se produit un abondant précipité blanc que l'on recueille et qu'on identifie sans peine avec le chlorhydrate de β-benzaldoxime.

La seconde portion est évaporée à siccité. Le résidu est

(1) Paul ROBIN, *C. R.*, CLXIX, 695 (1919).

repris par l'éther puis additionné d'un excès d'iode. Il se produit de suite un abondant précipité de diiododibenzényloxoazoxime en longues aiguilles mordorées. Ce précipité isolé, traité par une solution d'hyposulfite de soude en présence de benzène donne en effet la dibenzényloxoazoxime.

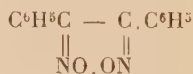
La décomposition du peroxyde de benzaldoxime se fait donc suivant un processus différent selon qu'il s'agit de sa décomposition spontanée ou de sa destruction dans le benzène à l'ébullition.

Dans le premier cas, il y a formation de benzaldoxime, de dibenzénylazoxime et de dérivés nitrés du benzène.

Dans le second, on ne trouve que de la benzaldoxime et de la dibenzényloxoazoxime, sans qu'on puisse mettre en évidence la présence de dérivés nitrés.

II. — OXYDATION DU PEROXYDE DE BENZALDOXIME

Beckmann (*loc. cit.*) signale comme produit d'oxydation du peroxyde de benzaldoxime par les vapeurs nitreuses le peroxyde de benzildioxime :



Nous avons effectué cette oxydation au moyen de l'iode et du carbonate de soude, et nous avons obtenu uniquement de la dibenzényloxoazoxime accompagnée de ses produits de dédoublement.

L'opération a été conduite comme suit :

20 g. de peroxyde de benzaldoxime délayés dans 200 cc. de benzène sont additionnés d'une solution de 80 g. de carbonate de soude cristallisé dans 300 cc. d'eau. A ce mélange, on ajoute par fractions de 20 cc., 80 cc. de la solution d'iode au 1/5^e. On agite fréquemment le mélange.

En raison de la très faible solubilité du peroxyde de benzaldoxime, la réaction marche très lentement. Au bout d'un

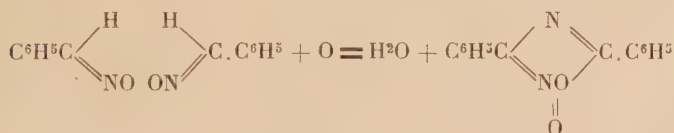
mois, on arrête l'opération. On détruit l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude : on retrouve 6 g. 50 de peroxyde non attaqué

La solution benzénique, séparée par décantation est évaporée à froid dans un courant d'air, le résidu repris par l'éther et la dibenzényloxoazoxime caractérisée par la formation de son dérivé diiodé en suivant la technique déjà décrite.

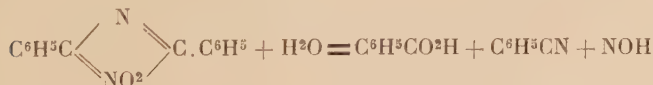
Dans la liqueur aqueuse on trouve de l'acide benzoïque et de l'acide nitreux provenant de l'hydrolyse de l'oxoazoxime. Nous n'avons pas caractérisé le nitrile.

L'étude du peroxyde de benzaldoxime nous éclaire sur le mécanisme de la formation des différents composés rencontrés dans l'oxydation de la benzaldoxime :

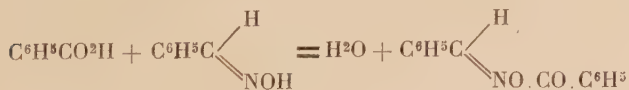
1° Le peroxyde primitivement formé est oxydé en donnant de l'oxoazoxime :



2° L'oxoazoxime est partiellement hydrolysée par le carbonate de soude en donnant de l'acide benzoïque, du benzonitrile et de l'acide nitreux.



3° L'acide benzoïque naissant réagit sur l'oxime pour l'éthérifier en donnant la benzoylbenzaldoxime :



4° Par réduction de l'oxoazoxime on a la dibenzényloxoazoxime.

CHAPITRE III

Action sur l'anisaldoxime

PEROXYDE D'ANISALDOXIME. DÉCOMPOSITION ET OXYDATION DU
PEROXYDE D'ANISALDOXIME. DIANISÉNYLAZOXIME. DIANISÉNYL-
OXOAZOXIME.

L'action du réactif iode + alcali sur l'anisaldoxime se traduit par une oxydation qui pèrmet d'obtenir avec un rendement de 85 o/o le peroxyde d'anisaldoxime ⁽¹⁾.

Antérieurement à nos recherches, l'oxydation de l'anisaldoxime a été réalisée simultanément par Minunni et Cima et par H. Franzen et Zimmermann (*loc. cit.*) au moyen des nitrites d'éthyle et d'amyle. Ces auteurs obtiennent également du peroxyde d'anisaldoxime, mais n'indiquent pas de rendement.

Le mode opératoire que nous avons suivi est calqué sur celui que nous avons utilisé pour la benzaldoxime :

10 g. d'anisaldoxime sont dissous dans 50 cc. de benzène. On prépare d'autre part une solution de 37 g. de carbonate de soude cristallisé dans 150 cc. d'eau. Les deux solutions sont réunies, puis on ajoute, en agitant continuellement, 50 cc. de solution d'iodé au 1/5⁰. Au bout de quelques heures on constate que la réaction est terminée, l'absorption d'iode ayant pratiquement cessé. On essore le précipité formé, on recueille ainsi 8 g. 50 de peroxyde.

La faible proportion de résidu laissé par évaporation du benzène ne nous a pas permis d'entreprendre l'étude des produits secondaires de la réaction.

Peroxyde d'anisaldoxime

Le peroxyde d'anisaldoxime se présente sous forme d'une poudre cristalline faiblement jaunâtre, dont la teinte se fonce à la lumière.

(1) Paul ROBIN, *C. R.*, CLXXI, p. 1150 (1920).

Il fond en se décomposant avec dégagement gazeux vers 119-120°, la température de décomposition variant un peu avec la rapidité du chauffage. De même que le peroxyde de benzaldoxime, il est insoluble dans les solvants organiques usuels ainsi que dans l'eau.

Il paraît plus stable que le peroxyde de benzaldoxime. Nous n'avons pas observé d'altération spontanée même après 18 mois de conservation dans un flacon bien bouché.

C'est un oxydant. En présence d'acide acétique, il déplace l'iode de l'iodure de potassium.

Nous avons étudié la décomposition de ce corps dans le benzène à l'ébullition ainsi que son oxydation par l'iode et le carbonate de soude.

DÉCOMPOSITION DU PEROXYDE D'ANISALDOXIME DANS LE BENZÈNE A L'ÉBULLITION

Si on porte à l'ébullition une suspension de peroxyde d'anisaldoxime dans le benzène, on constate que le produit entre en solution. Cette solution est due à une décomposition du produit.

Nous avons caractérisé dans cette réaction les composés suivants :

- 1° L'anisaldoxime ;
- 2° La dianisénylazoxime ;
- 3° La dianisényloxoazoxime ;
- 4° L'aldéhyde anisique ;
- 5° Le nitrile anisique ;
- 6° L'acide anisique.

Voici la technique que nous avons suivie :

25 g. de peroxyde d'anisaldoxime finement pulvérisés sont mis en suspension dans 150 cc. de benzène. On fait bouillir à reflux et on constate qu'au bout d'un certain temps (variant suivant les échantillons de 2 à 4 heures), le peroxyde a complètement disparu. On observe au cours de la réaction un

très faible dégagement de vapeurs nitreuses qui colorent l'atmosphère du ballon.

Aussitôt les dernières parcelles disparues on refroidit la solution. On sépare d'abord l'anisaldoxime et l'acide anisique. Dans ce but, on épuise le benzène par une solution alcaline étendue (lesside de soude, 10 ; eau, 100). Les liqueurs alcalines réunies sont traitées par un excès de bicarbonate alcalin qui précipite l'oxime. Celle-ci est enlevée complètement à l'éther. On recueille ainsi 5 g. d'oxime qu'on identifie : 1° par prise du point de fusion après purification ; 2° par oxydation et transformation en peroxyde.

La liqueur aqueuse est alors acidulée par l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide anisique. On le recueille, le purifie par deux solutions dans le carbonate de soude suivies de précipitations, puis par cristallisations dans l'alcool. On l'obtient ainsi fondant à 184° et on l'identifie avec l'acide préparé par oxydation de l'aldéhyde anisique au moyen du permanganate de potasse.

Le benzène privé de l'anisaldoxime et de l'acide anisique est lavé avec un peu d'eau puis évaporé à froid dans un courant d'air. Le résidu pâteux est repris par une très petite quantité d'éther qui dissout une huile et laisse une notable proportion de résidu solide insoluble.

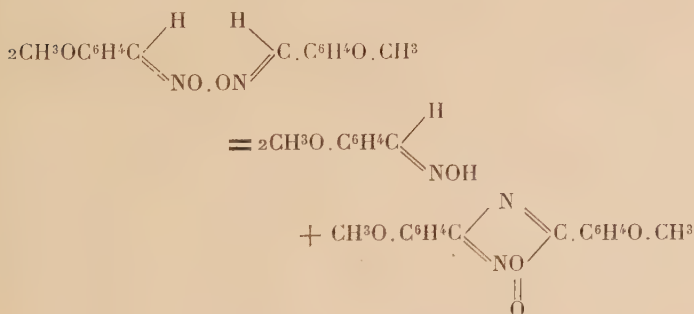
La partie laissée par l'éther est formée d'un mélange de dianisénylazoxime et de dianisényloxoazoxime. On les sépare en se basant sur leurs solubilités différentes dans le benzène et l'acide acétique cristallisable : l'oxoazoxime est très soluble dans l'acide acétique, peu soluble dans le benzène ; au contraire l'azoxime, peu soluble dans l'acide acétique, est très soluble dans le benzène.

Les cristaux sont repris par une quantité d'acide acétique juste suffisante pour dissoudre le produit à chaud (température du bain-marie bouillant). Par refroidissement la dianisénylazoxime cristallise presque pure. On achève sa purification par des cristallisations dans l'alcool.

L'acide acétique est alors dilué d'un grand volume d'eau. La dianisényloxoazoxime se précipite souillée d'une petite quantité de dianisénylazoxime. On la purifie par cristallisations dans le benzène.

Enfin dans l'huile enlevée à l'éther on caractérise l'aldéhyde et le nitrile anisique. Pour cela on l'entraîne à la vapeur d'eau après évaporation du solvant. L'huile entraînée est traitée par le bisulfite qui sépare l'aldéhyde; la combinaison bisulfitique épuisée à l'éther lui abandonne le nitrile. On caractérise l'aldéhyde après décomposition de la combinaison bisulfitique par sa transformation par oxydation en acide anisique. Le nitrile est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole et identifié avec du nitrile pur.

La réaction de décomposition est donc complexe. Voici comment il est possible de l'interpréter. Il y a d'abord réaction de deux molécules de peroxyde suivant l'équation :



L'oxoazoxime formée réagirait, d'une part, sur l'oxime formée pour l'oxyder en aldéhyde et vapeurs nitreuses tout en se réduisant en azoxime. D'autre part, l'oxoazoxime serait en partie hydrolysée en acide, nitrile et produits nitreux, l'eau nécessaire à cette réaction étant empruntée à un peu de l'oxime qui serait transformée en nitrile.

On peut expliquer de la sorte la formation des différents composés caractérisés.

OXYDATION DU PEROXYDE D'ANISALDOXIME PAR L'IODE
ET LE CARBONATE DE SOUDE

L'oxydation du peroxyde d'anisaldoxime par l'iode et le carbonate de soude nous a donné :

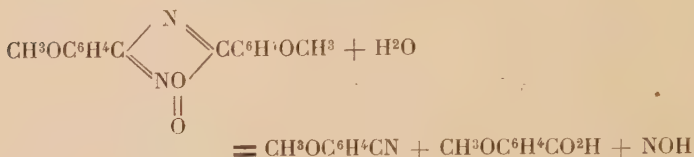
- 1° De la dianisénylazoxime ;
- 2° De la dianisényloxoazoxime ;
- 3° De l'aldéhyde anisique ;
- 4° De l'acide anisique ;
- 5° du nitrile anisique.

20 g. de peroxyde d'anisaldoxime mis en suspension dans du benzène ont été oxydés par l'iode et le carbonate de soude dans les conditions précédemment décrites pour le peroxyde de benzaldoxime (V. p. 18). La réaction marche plus lentement que dans ce dernier cas. Au bout d'un mois on retrouve 12 g. de peroxyde non attaqué. On décante le benzène, on détruit l'excès d'iode par agitation avec une solution étendue de soude qui enlève en même temps l'acide anisique formé. Le benzène est alors évaporé à froid et le résidu traité comme il a été dit plus haut pour séparer la dianisénylazoxime et la dianisényloxoazoxime, le nitrile et l'aldéhyde anisique.

On retrouve donc dans l'oxydation du peroxyde d'anisaldoxime les mêmes composés, moins l'anisaldoxime, que dans la décomposition dans le benzène bouillant.

On peut rapprocher les deux réactions. Dans un cas l'oxydation se fait aux dépens du peroxyde d'anisaldoxime lui-même qui est réduit à l'état d'oxime. Dans l'autre, c'est l'iode qui transforme le peroxyde en dianisényloxoazoxime. Dans les deux cas la formation des produits secondaires de la réaction s'explique de même.

précipite 0 g. 20 d'un corps que l'on identifie avec l'acide anisique. L'hydrolyse se fait donc suivant le même processus que dans le cas de la dibenzényloxoazoxime :



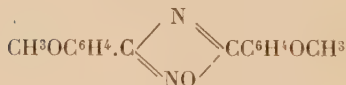
Nous n'avons pas pu obtenir de combinaison iodée avec la dianisényloxoazoxime.

Enfin, nous en avons fait l'analyse élémentaire. La teneur de ce corps en carbone et en hydrogène cadre avec la formule que nous lui attribuons :

0,443 de substance ont donné 1,027 de CO^2 et 0,200 H^2O , soit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{N}^3$
C o/o.	64,34	64,4
H o/o.	5,01	4,7

DIANISÉNYLAZOXIME



Composé cristallisant en fines aiguilles blanches, soyeuses, inaltérables à la lumière.

Il fond à 135^0 , sans décomposition et la prise d'essai cristallise de suite dans le tube par refroidissement.

Il est peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, l'acétone, l'éther ; assez soluble dans le benzène.

C'est un corps très stable qui n'est pas altéré par un chauffage de quelques heures en tube scellé au bain-marie avec une solution de carbonate de soude.

Le composé obtenu par réduction de la dianisényloxoazoxime est identique à celui que nous avons isolé au cours

Il est insoluble dans tous les solvants usuels. Il fond en se décomposant avec dégagement gazeux à 134°.

Il est beaucoup plus stable que le peroxyde de benzaldoxime. Nous n'en avons pas constaté l'altération spontanée. Il résiste également à l'action oxydante de l'iode en présence de carbonate de soude ou tout au moins l'action de ce réactif est extrêmement lente. Enfin, pour que sa décomposition dans le benzène à l'ébullition soit totale, il faut un temps beaucoup plus considérable que dans les deux cas précédemment étudiés.

DÉCOMPOSITION DANS LE BENZÈNE A L'ÉBULLITION

10 g. de peroxyde de piperonaldoxime sont mis en suspension dans 100 cc. de benzène. On porte à l'ébullition jusqu'à disparition complète du peroxyde, ce qui demande de 6 à 8 heures. On constate au cours de la réaction un léger dégagement de vapeurs nitreuses qui colorent légèrement l'atmosphère du ballon.

Après refroidissement on épuise le benzène avec une solution alcaline étendue (lessive de soude 10 cc., eau 100 cc.). Au cours de cet épuisement il se sépare 1 g. 50 de produit cristallisé que l'on isole.

De la solution alcaline on extrait : 1° par saturation par un bicarbonate alcalin de la piperonaldoxime que l'on caractérise par son point de fusion et par sa transformation en peroxyde ; 2° après élimination de la piperonaldoxime, par acidulation chlorhydrique on obtient de l'acide piperonylique (0 g. 30). Point de fusion, après purification, 228°.

Le benzène est alors évaporé. Il laisse 4 g. 10 de résidu pâteux. On le reprend par très peu d'éther qui enlève une huile et laisse un produit solide que l'on réunit à celui qui s'est séparé du benzène au cours du traitement précédent. Ce produit est un mélange de dipéronényloxoazoxime et de dipipéronénylazoxime.

La séparation de ces deux corps est rendue très laborieuse par leur très faible solubilité dans les solvants usuels. On y parvient en opérant comme suit :

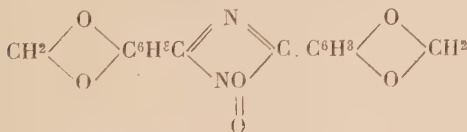
Le mélange brut est dissout à chaud dans 40 fois son poids d'acide acétique cristallisable. Par refroidissement il se fait une cristallisation de dipipéronénylazoxime encore impure. Une seconde cristallisation dans le même solvant permet de l'avoir pure (P. F. 208°).

L'acide acétique est étendu d'un grand volume d'eau. On essore le précipité formé, on le sèche, puis on le dissout à chaud dans 50 fois son poids de xylène. Par refroidissement se sépare une poudre cristalline brunâtre qui est l'oxoazoxime sensiblement pure. Une seconde cristallisation dans le xylène permet de l'avoir tout à fait pure (P. F. 190°).

L'éther ayant servi à laver le résidu laissé par l'évaporation du benzène est évaporé à son tour. Il abandonne une huile qui est traitée par le bisulfite de soude. On épuise par l'eau à chaud. On obtient par refroidissement une combinaison bisulfitique cristallisée d'où on régénère du pipéronal qu'on identifie après purification.

Nous n'avons pas pu caractériser le nitrile pipéronylique dans les produits de la réaction, bien que, étant donné la similitude de cette réaction et de celles précédemment étudiées, sa présence puisse être considérée comme certaine.

DIPIPÉRONÉNYLOXOAZOXIME



Produit cristallisé en prismes trapus que nous avons toujours obtenus colorés en brun clair, coloration qui s'accroît très rapidement à la lumière.

Ce corps est presque insoluble dans tous les solvants

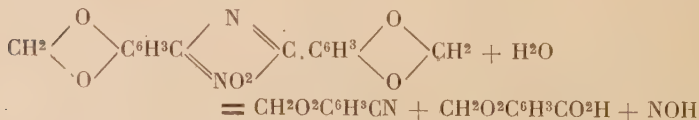
usuels, sauf dans l'acide acétique cristallisable dans lequel sa solubilité est de l'ordre de 2 à 3 o/o.

Il fond à 190° avec décomposition.

C'est un oxydant. Dissous dans l'acide acétique cristallisable, il déplace l'iode de l'iodure de potassium. Réduit par le zinc et l'acide acétique, il donne l'azoxime correspondante :

0 g. 500 de produit sont dissous dans 20 cc. d'acide acétique cristallisable à chaud. On constate que par refroidissement de la solution brune ainsi obtenue on n'a pas de cristallisation. On chauffe au bain-marie et on ajoute par petites portions de la poudre de zinc. Immédiatement on observe une décoloration presque complète. Au bout d'une heure on filtre chaud, lave le filtre avec 10 cc. d'acide acétique bouillant. Par refroidissement la dipipéronénylazoxime cristallise en fines aiguilles blanches qui remplissent tout le liquide. On les recueille, les sèche ; le produit obtenu fond à 208° sans décomposition.

La dipipéronényloxoazoxime résiste beaucoup mieux à l'hydrolyse que les oxoazoximes précédemment décrites : 0 g. 40 de ce composé sont chauffés avec une solution de 1 g. carbonate de soude cristallisable dans 10 cc. d'eau distillée pendant 50 heures en tube scellé à la température du bain-marie bouillant. A l'ouverture du tube, pas de pression. On retrouve la plus grande partie du produit inaltéré (0 g. 32). Les eaux mères contiennent de l'ammoniaque. Par acidulation il se dépose 0 g. 06 d'acide pipéronylique. P. F. 228°. Nous n'avons pas pu caractériser le nitrile qui aurait dû se produire suivant l'équation :



celui-ci ayant sans doute été saponifié au cours de l'hydrolyse,

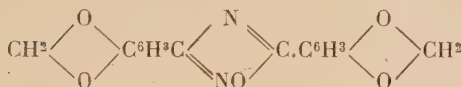
en donnant de l'acide pipéronylique et l'ammoniaque que nous avons caractérisée.

Enfin nous avons fait l'analyse élémentaire de ce corps. Sa composition correspond à la formule que nous lui attribuons :

0,377 de substance ont donné 0,122 H_2O et 0,8122 de CO_2 , soit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{N}_2\text{O}^4$
C o/o	58,75	58,89
H o/o	3,60	3,07

DIPIPÉRONÉNYLAZOXIME



La dipipéronénylazoxime se présente sous forme de fines aiguilles blanches inaltérables à la lumière. Elle fond à 208^0 sans décomposition et cristallise de suite par refroidissement. Elle est presque insoluble dans tous les solvants usuels. C'est un composé très stable.

Le produit obtenu par réduction de la dipipéronényloxoazoxime est identique à celui que nous avons isolé dans la décomposition du peroxyde de pipéronaldoxime.

La composition centésimale de ce corps correspond à la formule que nous lui attribuons :

0,426 de substance ont donné 0,1305 d'eau et 0,963 de CO_2 , soit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}_2\text{N}_2$
C o/o	61,66	61,93
H o/o	3,4	3,26

CHAPITRE V

Action sur les oximes des aldéhydes cinnamiques
et orthonitro-benzoïques

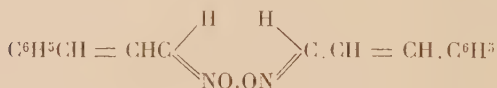
PEROXYDES D'OXIME CINNAMIQUE ET ORTHONITROBENZOÏQUE

Traitée par l'iode et le carbonate de soude, l'oxime cinnamique est oxydée avec un rendement de 45 o/o en peroxyde d'oxime cinnamique

2 g. d'oxime purifiée sont dissous dans 60 cc. de benzène. On ajoute une solution de 8 g. de carbonate de soude cristallisable dans 30 cc. d'eau, puis de la solution d'iode au 1/5^e, en agitant, jusqu'à excès persistant. On essore le précipité formé (0 g. 95).

Le benzène provenant de l'opération, évaporé à froid laisse un résidu abondant, dont nous n'avons pu extraire aucun produit cristallisé.

PEROXYDE D'OXIME CINNAMIQUE



Le peroxyde d'oxime cinnamique se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune d'or.

Il fond en se décomposant avec dégagement gazeux à 119°. Il est insoluble dans tous les solvants usuels. Comme les autres peroxydes il déplace l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide acétique.

Il résiste mal à l'action de la chaleur. Mis en suspension dans le benzène, il est entièrement dissout au bout d'une dizaine de minutes d'ébullition.

Cette décomposition se fait vraisemblablement suivant le processus décrit pour les peroxydes précédemment étudiés. En effet, par épuisement du benzène à la soude étendue, nous avons pu extraire de l'oxime cinnamique. En dehors de

ce composé, il a été impossible d'isoler d'autres produits définis du résidu d'évaporation du benzène.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène a donné les résultats suivants :

0,367 ont donnés 0,187 d'eau et 0,995 de CO^2 , soit :

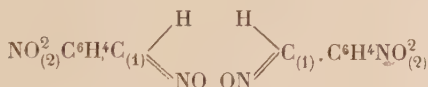
	Trouvé	Calculé
C o/o	73,9	74,39
H o/o	5,63	5,48

ACTION SUR L'ORTHONITROBENZALDOXIME

L'orthonitrobenzaloxime traitée par l'iode et le carbonate de soude donne également le peroxyde correspondant.

2 g. d'oxime sont dissous dans 50 cc. de benzène à chaud. On ajoute au liquide refroidi une solution de 8 g. de carbonate de soude cristallisable dans 30 cc. d'eau, puis de la solution d'iode au $1/5^e$, en agitant, jusqu'à excès persistant. La réaction est achevée au bout de 24 heures. On essore le peroxyde formé.

PEROXYDE D'ORTHONITROBENZALDOXIME



Poudre cristalline blanc jaunâtre fondant avec décomposition à 117^0 . Il est insoluble dans tous les solvants usuels.

En présence d'acide acétique il déplace l'iode de l'iodure de potassium.

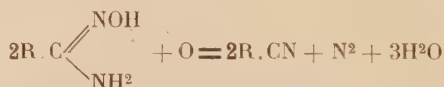
Comme les peroxydes précédemment étudiés, il se décompose dans le benzène à l'ébullition, et cette décomposition est totale au bout de 2 heures environ. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette décomposition.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DU RÉACTIF « IODE + ALCALI SUR LES AMIDOXIMES

Si on fait agir sur les amidoximes l'iode en présence des alcalis, le résultat est très différent suivant qu'on opère en présence d'alcali libre ou carbonaté.

Si on alcalinise la liqueur par la soude, l'oxydation est profonde et rapide. Il y a un notable dégagement gazeux, le groupe = NOH est complètement brûlé et on retrouve le nitrile correspondant (Benzényl-, Anisényl-, Pipéronénylamidoximes) :



Si au contraire on fait agir l'iode en présence de carbonate et surtout de bicarbonate de soude, la benzénylamidoxime se différencie nettement des autres amidoximes étudiées et conduit, avec de très bons rendements à la benzénylhydrazoxim-aminobenzylidène, alors que, dans ces conditions, les anisényl et pipéronénylamidoximes ne sont pratiquement pas attaquées. Par contre la phénylacéténylamidoxime est complètement oxydée par l'iode en présence de carbonate de soude avec retour au cyanure de benzyle.

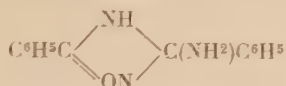
Action de l'iode en présence de bicarbonate de soude sur la benzénylamidoxime

Comme nous venons de le voir, cette action se borne à une oxydation.

L'oxydation de la benzénylamidoxime a été réalisée, antérieurement à nous par Stieglitz (1) en utilisant, soit le sulfate

(1) STIEGLITZ, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXII, 3149 (1889).

de diazobenzène, soit le ferricyanure de potassium, soit le permanganate de potasse. Il obtient dans tous les cas la benzénylhydrazoximaminobenzylidène :



mais les rendements sont très faibles.

Krummel (1) prépare le chlorhydrate et le bromhydrate de benzénylhydrazoximaminobenzylidène en faisant arriver un courant de chlore ou du brome dans une solution de benzénylamidoxime dans l'acide acétique cristallisable. L'action de l'iode dans les mêmes conditions ne lui a donné aucun résultat.

L'action de l'iode en présence de bicarbonate de soude sur la benzénylamidoxime permet d'obtenir facilement la benzénylhydrozoximaminobenzylidène. Les meilleures conditions pour préparer ce composé sont les suivantes :

2 g. de benzénylamidoxime sont dissous dans 25 cc. d'eau additionnés de 2 cc. d'acide chlorhydrique. On ajoute 12 cc. 5 de solution d'iode au 1/5^e et ensuite 4 g. de bicarbonate de soude. L'amidoxime est précipitée par suite de l'alcalinisation de la liqueur par le bicarbonate. On agite fréquemment. Il se fait un dégagement gazeux ($\text{N} + \text{CO}_2$). Au bout de 24 heures la réaction est terminée; il reste un excès d'iode, mais le dégagement gazeux est terminé.

On détruit l'excès d'iode par l'hyposulfite; on essore le précipité formé.

Pour purifier le produit, on le dissout dans l'acide acétique cristallisable. Par dilution on précipite une matière colorante bleue dont l'étude n'a pas été poursuivie. On filtre et on précipite la base par le carbonate de soude. On a ainsi, de premier jet un produit pur fondant à 130° avec décomposition :

(1) KRUMMEL., *Ber. D. Chem. Ges.*, XXVIII, 2228 (1895).

STIEGLITZ donne 124-125° comme point de fusion du corps qu'il a obtenu. Malgré cette différence de points de fusion les deux corps sont certainement identiques. Tous deux jouissent de propriétés alcalines. Tous deux donnent les mêmes produits d'hydrolyse, et dans les deux cas l'hydrolyse se fait différemment suivant qu'elle a lieu en milieu alcalin ou en milieu acide : soumis à l'action des alcalis à l'ébullition il donne du benzonitrile et de l'amidoxime ; par contre, si on fait agir l'acide chlorhydrique à 100° on obtient de l'ammoniaque et de la dibenzénylazoxime.

C'est un composé peu soluble dans le benzène chaud, presque insoluble à froid, faiblement soluble dans l'alcool et l'acétone.

Dissous dans l'acide acétique il déplace l'iode de l'iodure de potassium. Il jouit donc de propriétés légèrement oxydantes.

*Action de l'iode en présence de carbonate
ou de bicarbonate de soude sur l'anisénylamidoxime*

Si à une solution acide d'anisénylamidoxime on ajoute de la solution d'iode, on constate la formation d'un précipité huileux noirâtre. Si maintenant on ajoute à la liqueur un excès de bicarbonate alcalin, en agitant, le précipité change très rapidement d'aspect et devient nettement cristallin (au microscope on observe la formation de fines aiguilles brun chocolat).

La formation de ce précipité exige un excès notable d'iode. Il faut ajouter une quantité d'iode supérieure à 2I par molécule d'amidoxime pour que la liqueur reste colorée en jaune après précipitation.

Des dosages d'iode effectués sur ces composés montrent qu'ils ont une composition variable, leur teneur en halogène est intermédiaire entre celle qui correspond à la fixation de un I ou de deux I par molécule d'amidoxime.

Si on laisse le précipité en contact avec les eaux-mères, on

constate que sa teneur en iode diminue lentement en même temps que se produit un léger dégagement gazeux.

Si après 48 heures de contact on détruit, par l'hyposulfite de soude, l'iode fixé sur le précipité qu'on l'essore, on retrouve inaltérée la plus grande partie de l'anisénylamidoxime. On caractérise de plus une petite quantité de nitrile anisique.

En résumé, l'anisénylamidoxime traitée par un excès d'iode en milieu alcalin donne des combinaisons iodées cristallisées, de teneur en iode variable. Si on laisse la combinaison iodée en contact avec les eaux-mères, il y a très lentement oxydation en nitrile.

Les résultats obtenus avec la pipéronénylamidoxime sont exactement les mêmes que ceux que nous venons de décrire pour l'anisénylamidoxime.

Oxydation de la phénylacéténylamidoxime

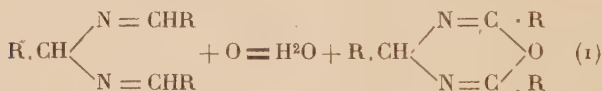
L'oxydation de la phénylacéténylamidoxime par l'iode et le carbonate de soude se fait très rapidement. Il y a dégagement gazeux, une grande quantité d'iode est absorbée par la réaction et il y a retour au cyanure de benzyle.

TROISIÈME PARTIE

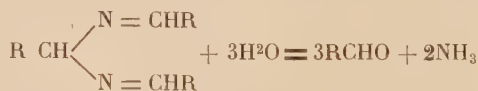
ACTION DU RÉACTIF, IODE + ALCALI, SUR LES HYDRAMIDES

L'action de l'iode et du carbonate de soude sur les hydramides se traduit encore par une oxydation. Cette oxydation nous a permis ⁽¹⁾ d'obtenir les cyaphénines correspondantes avec des rendements variant de 30 à 40 o/o. Nos essais ont porté sur l'hydrobenzamide, l'hydroanisylamide, l'hydropipéronalamide. La réaction peut s'interpréter de la façon suivante :

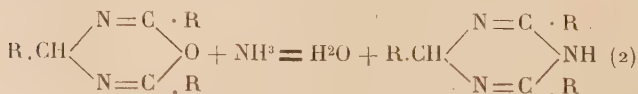
Dans un premier stade il y aurait oxydation de l'hydramide d'après le schéma :



D'autre part, les hydramides sont dissociées en aldéhyde et ammoniacque dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés d'après l'équation :

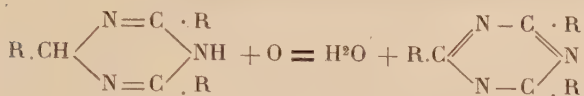


L'ammoniaque ainsi formée réagirait sur le composé (1) pour donner le composé (2) :



(1) J. BOUGAULT et P. ROBIN, *C. R.* CLXIX, 978 (1919).

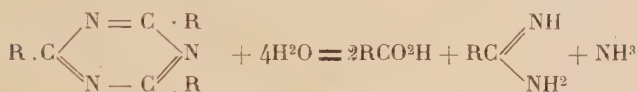
qui par une oxydation plus profonde donnerait la cyaphénine :



L'hydrocinnamide, traitée dans les mêmes conditions ne nous a pas fourni de cyanidine, mais seulement une résine amorphe dont il nous a été impossible de retirer aucun produit défini.

Ce fait vient donc à l'appui des conclusions de M. Delépine ⁽¹⁾ qui, comme suite à ses propres travaux, range l'hydrocinnamide, non dans le groupe des hydramides, mais dans celui des glyoxalidines.

L'étude des cyaphénines nous a montré que, par hydrolyse ménagée, elles se dédoublent en donnant l'acide et l'amidine correspondante en même temps que de l'ammoniaque :



Ce dédoublement est à rapprocher d'un fait signalé par Francis et Davis ⁽²⁾. Ces auteurs qui ont préparé les cyanidines par action du sulfure d'azote sur les aldéhydes aromatiques (aldéhydes benzoïque et anisique ; pipéronal) ont signalé comme produit secondaire de la réaction les amidines correspondantes. Ils supposent que ces amidines sont des produits intermédiaires de la réaction. Les cyanidines se forment en effet, ainsi que Pinner et Klein l'ont montré ⁽³⁾, par chauffage des amidines.

Nos recherches indiquent que, en se plaçant dans d'autres conditions expérimentales, la réaction inverse est possible. On peut donc trouver les amidines aussi bien dans la synthèse que dans le dédoublement des cyaphénines.

⁽¹⁾ M. DELEPINE, *Thèse doctorat*. Paris, 1898.

⁽²⁾ FRANCIS et DAVIS, *Chem. Soc.*, LXXXV, 259, 1535 (1904); DAVIS, *Chem. Soc.*, LXXXVII, 1831, (1905).

⁽³⁾ PINNER et KLEIN, *Ber. D. Chem. Ges.*, XI, 6 (1878).

CHAPITRE PREMIER

Action sur l'hydrobenzamide ; hydrolyse de la cyaphénine

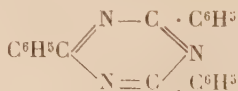
L'action oxydante du réactif iode + carbonate de soude a été réalisée dans les conditions suivantes :

On dissout 17 g. d'hydrobenzamide dans 85 cc. de benzène. On ajoute une solution de 30 g. de carbonate de soude cristallisé dans 100 cc. d'eau, puis de la solution d'iode (I + KI) au 1/5^e. On n'observe pas de réaction immédiate : ni décoloration, ni dégagement gazeux. Après 24 heures de contact en agitant de temps en temps apparaissent quelques fines aiguilles qui nagent à la surface de séparation des deux couches de liquide. Leur nombre augmente peu à peu. On laisse en contact pendant un mois en agitant le liquide et en ayant soin de maintenir toujours un excès d'iode. On constate au bout de ce temps que la réaction est terminée.

On détruit alors l'excès d'iode par addition de lessive de soude. On essore le précipité formé. Le benzène retient en solution une certaine quantité du produit cherché ainsi que de l'aldéhyde benzoïque.

Pour les séparer on traite le résidu de l'évaporation du benzène par l'alcool qui enlève l'aldéhyde benzoïque. On obtient ainsi, dans les conditions que nous venons de donner 6 à 7 g. de produit fondant à 235°.

Le point de fusion de ce corps, sa solubilité très faible dans les solvants organiques, les résultats du dosage du carbone et de l'hydrogène nous ont indiqué que nous nous trouvions en présence de triphénylcyanidine :



Voici les résultats que nous a donné l'analyse élémentaire de la cyaphénine :

1^o 0,3563 de substance ont donné 0,1686 d'eau et 1,0649 de CO² ;
2^o 0,247 de substance ont donné 0,1152 d'eau et 0,736 de CO².

	Trouvé	Calculé
Carbone o/o . .	81,51 et 81,25	81,78
Hydrogène o/o .	5,24 et 5,18	4,79

Nous en avons complété l'identification en préparant une certaine quantité de ce corps par la méthode donnée par Eitner et Kraft ⁽¹⁾ à partir du benzonitrile et en le comparant à celui que nous avons obtenu dans l'oxydation de l'hydrobenzamide : le mélange des deux cyanidines fond au même point que chacune d'elle prise séparément.

HYDROLYSE DE LA CYAPHÉNINE

Alors que nous n'étions pas encore fixés sur la nature du composé obtenu dans la réaction précédente, nous avons étudié, pour nous éclairer sur sa constitution, son dédoublement par hydrolyse sous l'influence des acides. Ce dédoublement nous a donné entre autres produits de la benzamidine,

Engler ⁽²⁾ le premier a étudié l'hydrolyse de la cyaphénine. Il a employé pour y parvenir une ébullition prolongée avec de la lessive de potasse concentrée ou l'action de l'acide iodhydrique fumant à 220°. Dans ces conditions il n'a obtenu que de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

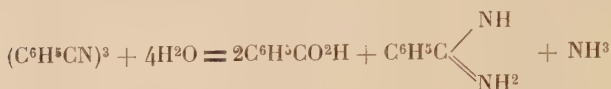
Ayant employé des moyens expérimentaux beaucoup plus doux, il nous a été possible de saisir un stade intermédiaire du dédoublement : la cyaphénine s'hydrolyse d'abord en benzamidine, acide benzoïque et ammoniaque. Dans l'expérience d'Engler, l'amidine était transformée successivement en amide puis en acide benzoïque et ammoniaque.

L'acide benzoïque et l'ammoniaque ont été caractérisés par les réactions habituelles de ces composés. Pour la benzamidine, nous l'avons précipitée à l'état de trichloracétate et nous avons identifié ce sel avec le trichloracétate de benzamidine préparé par le procédé donné par Pinuer.

(1) EITNER et KRAFT, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXV, 2267 (1892).

(2) ENGLER, *Annalen*, CIL, 310 (1869).

Nous avons du reste constaté que la proportion d'amidine formée était inférieure à celle qui correspond à l'équation :



alors qu'on trouve un excès d'acide benzoïque et d'ammoniaque. Ce fait s'explique par une hydrolyse partielle de la benzamidine primitivement formée :

1 g. de cyaphénine est chauffé, en tube scellé, avec 5 cc. d'acide acétique et 4 cc. d'acide chlorhydrique pendant 7 heures à 120°. A l'ouverture du tube, pas de pression. On retrouve par filtration 0,09 de produit non attaqué. Le liquide est évaporé au bain-marie. On chasse par volatilisation les acides acétique, benzoïque et chlorhydrique. Il reste finalement un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de benzamidine.

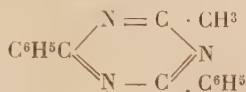
La séparation des deux chlorhydrates se fait aisément au moyen de l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de benzamidine et laisse le chlorhydrate d'ammoniaque insoluble. On obtient ainsi 0,200 de chlorhydrate d'ammoniaque au lieu de 0,157 théorie et 0,350 de chlorhydrate de benzamidine au lieu de 0,460.

Enfin nous avons observé que la benzamidine, traitée par l'iode en présence de soude donne un précipité jaune soufre bien cristallisé. Le composé ainsi obtenu constituant le premier terme d'une série nouvelle, celle des iodamidines, nous en reprendrons plus loin l'étude.

HYDROLYSE DE LA DIPHÉNYLMÉTHYLCYANIDINE

Il nous a paru intéressant de rechercher comment se fait l'hydrolyse d'une cyaphénine dissymétrique. Ayant été

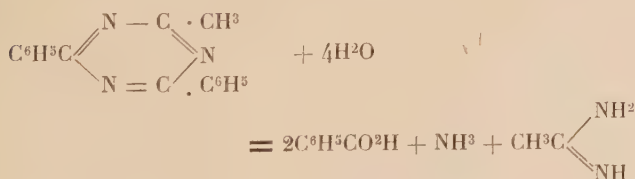
amenés à préparer, au cours de notre travail, de la diphenyl-méthylcyanidine :



nous l'avons hydrolysée dans des conditions analogues à celles que nous avons employées pour la cyaphénine :

0,60 de diphenylméthylcyanidine sont chauffés 12 heures au bain-marie en tube scellé avec 3 cc. d'acide acétique et 2 cc. d'acide chlorhydrique. Au bout de ce temps l'hydrolyse est complète. A l'ouverture du tube, pas de pression.

On caractérise, comme produit d'hydrolyse de l'ammoniaque et de l'acide benzoïque. Pour rechercher la benzamidine, on chasse par volatilisation les acides chlorhydrique, acétique et benzoïque ; le résidu est épuisé par l'alcool absolu, celui-ci évaporé, et dans le résidu on essaie de caractériser la benzamidine par sa transformation en benzioldamidine, réaction très sensible qui permet de mettre en évidence, avec certitude, 0,10 de produit dans 100 cc. d'eau (v. p. 53). Cette réaction ayant été négative, on en conclut à l'absence de benzamidine dans les produits de la réaction. Comme la benzamidine est stable dans les conditions où nous avons opéré, on peut en conclure que l'hydrolyse s'est faite suivant l'équation :



puis l'acétamidine formée s'est à son tour dédoublée en acide acétique et ammoniac.

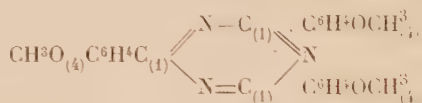
CHAPITRE II

Action sur l'hydroanisylamide

L'action oxydante du réactif iode + carbonate de soude a été réalisée dans les mêmes conditions que pour l'hydrobenzamide :

35 g. d'hydroanisylamide sont dissous dans 250 cc. de benzène, on ajoute une solution de 30 g. de carbonate de soude cristallisé dans 125 cc. d'eau, puis 50 cc. de solution d'iode au 1/5°. On agite fréquemment. Au bout de 24 heures, on observe l'apparition de fines aiguilles. On laisse en contact pendant un mois, en ajoutant par fractions à la liqueur 60 g. de carbonate de soude cristallisé et 125 cc. de solution d'iode au 1/5°.

Au bout de ce temps on détruit l'iode en excès par addition de lessive de soude. On essore le composé formé, soit 11 g. On décante le benzène et on l'évapore. Le résidu est constitué par un mélange de tri p-méthoxyphénylcyanidine :



et d'aldéhyde anisique ; on les sépare, après évaporation du solvant, par traitement à l'alcool qui enlève l'aldéhyde anisique et laisse encore 4 g. de cyanidine.

Le produit ainsi obtenu est presque pur. On achève sa purification par cristallisation dans le benzène dans lequel il est un peu soluble à chaud (2 à 3 o/o à l'ébullition), et pratiquement insoluble à froid.

La tri-p-méthoxyphénylcyanidine ainsi obtenue cristallise en lamelles blanches fondant à 224° (Francis et Davis donnent 227°). A froid elle est presque insoluble dans les solvants usuels.

C'est un corps extrêmement stable ; on peut le chauffer au-dessus de son point de fusion sans qu'il s'altère. Il est

soluble dans l'acide sulfurique concentré et peut être précipité par l'eau de sa solution,

Le dosage du carbone et de l'hydrogène nous a donné les résultats suivants :

Substance 0,320 Eau 0,160 Gaz carbonique 0,842 Soit :

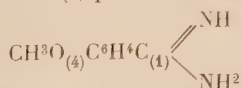
	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{21}O^3N^3$
C 0/0	71,76	72,16
H 0/0	5,55	5,26

HYDROLYSE DE LA TRI-PARAMÉTHOXYPHÉNYLCYANIDINE

1 g. de tri-paraméthoxyphénylcyanidine est chauffé pendant 20 heures au bain-marie avec 4 cc. d'acide acétique et 5 cc. d'acide chlorhydrique, en tube scellé. Au bout de ce temps la décomposition est presque totale. A l'ouverture du tube, très faible pression. Le gaz qui se dégage brûle avec une flamme bordée de vert. Bien que nous ne l'ayons pas analysé, la présence d'acide paraoxybenzoïque implique qu'il est du chlorure de méthyle provenant de la saponification du groupe méthoxy, puis de l'éthérification par l'acide chlorhydrique de l'alcool méthylique mis en liberté.

Le contenu du tube est transvasé dans une capsule, évaporé au bain-marie. Pour chasser les dernières traces d'acide acétique, on délaye le résidu dans quelques grammes d'eau, puis on évapore à sec. On répète jusqu'à disparition de l'odeur d'acide acétique. Il reste une masse jaune pâle que l'on épuise à l'eau. On enlève ainsi les bases à l'état de chlorhydrate.

La solution aqueuse est alcalinisée fortement par la soude épuisée à l'éther qui enlève une base forte se carbonatant à l'air et présentant les propriétés signalées par Tafel et Enoch ⁽¹⁾ et par Lossen ⁽²⁾ pour l'anisamidine :



(1) TAFEL et ENOCH, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXIII, 103 (1890).

(2) LOSSEN, *Annalen*, CCXCVII, 385 (1897).

Cette base, traitée par l'iode en présence de soude donne également un dérivé iodé, l'anisiodamidine cristallisant en lamelles jaune paille fondant à 117°-118°.

Il se forme certainement dans la réaction un peu de paraoxybenzamidine. Nous n'avons fait qu'entrevoir ce composé qui n'existe pas en quantité suffisante pour pouvoir être isolé et étudié.

Les acides anisiques et paraoxybenzoïques restés insolubles dans l'eau sont séparés en utilisant la technique donnée par M. Bougault ⁽¹⁾ par transformation de l'acide paraoxybenzoïque en rouge de Lautmann. Le mélange d'acides est repris par 2 g. carbonate de soude et 100 cc d'eau. On chauffe au bain-marie bouillant et on ajoute de la solution d'iode de façon à en maintenir toujours un excès très net. Il se produit de suite un précipité rouge violacé volumineux. Quand l'absorption d'iode a cessé, on termine par une ébullition de 10 minutes à reflux.

Tout l'acide paraoxybenzoïque passé ainsi à l'état de rouge de Lautmann insoluble :

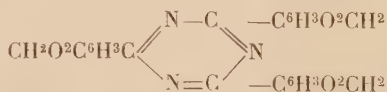


Le filtrat, débarrassé de son excès d'iode par le bisulfite de soude, acidulé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide anisique (P. F. après purification 185°).

CHAPITRE III

Action sur l'hydropipéronalamide

On réalise cette action comme dans les opérations précédentes. On obtient la triméthylènedioxyphénylcyanidine :



(1) J. BOUGAULT, *J. Ph. et Ch.* (6) XXVIII, 145.

35 g. d'hydropipéronalamide sont dissous dans 750 cc. de benzène. On ajoute une solution de 30 g. carbonate de soude cristallisé dans 125 cc. d'eau, puis 50 cc. de la solution d'iode au 1/5^e. Au bout d'un jour apparaissent des aiguilles trapues qui augmentent peu à peu. On laisse en contact pendant un mois en agitant fréquemment. On ajoute pendant ce temps 100 g. de carbonate de soude et 100 cc. d'iode au 1/5^e par fractions.

On détruit l'excès d'iode par addition de lessive de soude. On essore le précipité formé. On décante le benzène et on le distille. Le résidu est repris par 5 fois son volume d'alcool qui enlève le pipéronal et laisse encore une certaine quantité de produit cherché. On obtient ainsi 7 gr. de tri-méthylènedioxyphénylcyanidine brute.

On éprouve de grosses difficultés pour purifier ce produit en raison de son insolubilité presque complète dans tous les solvants usuels. Seule la pyridine permet de le purifier pratiquement. Après deux cristallisations dans ce solvant, on a un produit blanc et très pur.

La tripipéronylcyanidine se présente sous forme de fines lamelles blanches fondant à 265° (Davis donne 266°). Comme les cyanidines précédemment décrites ce composé est très stable.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène nous a donné les résultats suivants :

Substance 0,270 Eau 0,0875 Gaz carbonique 0,842 Soit :

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{15}O^6N^3$
C o/o	65,8	65,3
H o/o	3,6	3,4

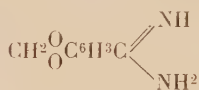
HYDROLYSE DE LA TRI-MÉTHYLÈNEDIOXYPHÉNYLCYANIDINE

La triméthylènedioxyphénylcyanidine résiste mieux à l'hydrolyse que les cyanidines précédemment décrites.

On chauffe en tube scellé 1 g. de tripipéronylcyanidine

avec 5 cc. d'acide acétique et 4 cc. d'acide chlorhydrique pendant 12 heures à 125°. A l'ouverture du tube, pression assez forte. Le contenu du tube est transvasé dans une capsule et traité comme précédemment pour éliminer tout l'acide acétique.

Le résidu est repris par l'eau qui dissout les sels des bases en même temps qu'une matière colorante noire. La solution aqueuse est lavée à l'éther, concentrée à quelques centimètres cubes puis alcalinisée très fortement. On épuise à l'éther. Celui-ci, par évaporation, abandonne une base forte se carbonatant à l'air. C'est la triméthylènedioxybenzamidine :



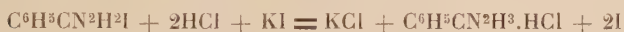
Le trichloracétate de la base fond à 150°.

Traitée par l'iode en présence de soude, elle donne un dérivé iodé fondant à 135°.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DE L'IODE ET DE LA SOUDE SUR LES AMIDINES. IODAMIDINES

Nous avons vu, en étudiant l'hydrolyse des cyaphénines, que les amidines, traitées par l'iode en présence de soude, donnent des composés cristallisés. Ces composés, que nous avons dénommés *iodamidines*, sont essentiellement caractérisés par ce fait qu'ils se comportent, dans toutes leurs réactions, comme des générateurs d'acide hypoïodeux, avec retour à l'amidine correspondante. Citons-en un exemple frappant en prenant comme type la benziodamidine : traitée par l'iodure de potassium en milieu acide, il y a mise en liberté d'iode d'après l'équation :



Tout se passe donc comme si la benziodamidine avait libéré, par hydrolyse, une molécule d'acide hypoïodeux :



qui, en milieu acide, a réagi sur l'iodure de potassium :



Avant d'aborder l'étude de ces nouveaux composés, il nous paraît utile de rappeler les quelques corps déjà connus qui s'en rapprochent par cette propriété.

Nous citerons d'abord l'iodure d'azote⁽¹⁾ qui se décompose sous l'action des acides en ammoniaque et acide hypoïodeux. Si l'acide mis en œuvre est susceptible de réagir sur l'acide hypoïodeux, il se produit une réaction secondaire : avec l'acide iodhydrique, il y a mise en liberté de 2I ; avec

(1) CHATTAWAY et STEVEN, *Am. Chem. Journ.*, XXIV, 331-341 (1900).

l'acide cyanhydrique, il y a formation d'iodure de cyano-gène.

L'iodure de cyanogène ⁽¹⁾ jouit également de la même propriété. Traité par un alcali, il donne du cyanure et de l'iodate :



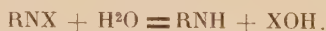
En présence d'eau, il oxyde l'acide iodhydrique (en mettant 2I en liberté), l'acide sulfureux (en acide sulfurique), l'acide sulfhydrique (en soufre).

Puis viennent les amides hypoïodeux : acétamide iodé ⁽²⁾, formamide iodé et propiamide iodé ⁽³⁾, tous corps très instables se détruisant rapidement, même dans le vide sulfurique. Ce sont, eux aussi, des oxydants énergiques déplaçant l'iode de l'iodure de potassium, même en milieu neutre, réaction qui est quantitative en milieu faiblement acide :



On représente la constitution des corps dont nous venons de parler, en rattachant, dans leur formule développée, l'iode à l'azote. Voici comment s'expriment à ce sujet Chattaway et Mello Wadmore ⁽⁴⁾ :

« La liaison *azote-halogène* se comporte d'une façon caractéristique à l'hydrolyse : l'halogène est invariablement remplacé par l'hydrogène et reste fixé à l'oxyhydryle » :



« Cette liaison *azote-halogène* se trouve donc nettement distinguée de la liaison *carbone-halogène* où le contraire se produit » :



Boismenu (*loc. cit.*) adopte sans réserve cette opinion.

⁽¹⁾ A. GAUTIER, *Dict. Wurtz*, I, p. 1082 ; MAYER J., *Prakt. Chem.*, XXXVI, 292 ; KASTLE KLARK, *Am. Chem. Journ.*, XXX, 87 (1903).

⁽²⁾ SELIVANOFF, *Ber. D. Chem. Ges.*, XXVI, 985 (1893).

⁽³⁾ BOISMENU, *C. R.*, CLXXXIII, 948 (1911).

⁽⁴⁾ CHATTAWAY et MELLO WADMORE, *Chem. Soc.*, LXXXI, 198 (1902).

Nous verrons que dans les iodamidines également nous sommes logiquement conduits à rattacher l'iode à l'azote.

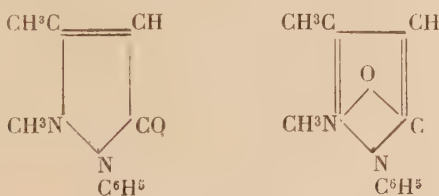
Pourtant les idées des auteurs précédemment cités nous paraissent un peu trop absolues. On a signalé des corps possédant les mêmes propriétés dans lesquels l'iode ne peut pas être rattaché à l'azote.

Schutzenberger ⁽¹⁾ a décrit des dérivés halogénés des acides organiques où l'halogène est fixé à l'oxygène, notamment l'acétate d'iode $\text{CH}_3 - \text{CO}^2\text{I}$ qu'il considère comme un anhydride mixte d'acide acétique et d'acide hypoïdeux. En présence d'eau, il donne toutes les réactions de ce dernier acide.

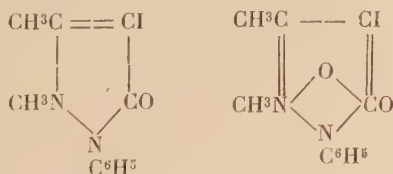
Enfin, M. J. Bougault ⁽²⁾ a montré que l'iodantipyrine fonctionne également comme générateur d'acide hypoïdeux : traitée par un acide fort (HCl), en présence d'iodure de potassium, il dégage deux atomes d'iode par molécule mise en œuvre suivant l'équation :



Pourtant aucune des deux formules admises pour l'antipyrine ne permettent de rattacher l'iode à l'azote :



On est obligé d'admettre, dans l'état actuel de nos idées sur ce composé, qu'il est fixé au carbone :



⁽¹⁾ SCHUTZENBERGER, *Thèse Doctorat*, Paris, 1863.

⁽²⁾ J. BOUGAULT, *J. Ph. et Ch.* (7), XX, 245.

CHAPITRE PREMIER

Action de l'iode et de la soude sur la benzamidine.

Benziodamidine.



Préparation. — Les meilleures conditions pour obtenir la benziodamidine sont les suivantes :

A 1 g. de chlorhydrate de benzamidine dissout dans 50 cc. d'eau, on ajoute 2 cc. de lessive de soude, puis, peu à peu, en agitant, 6 cc. de solution d'iode au 1/5^e (si on opère sur des quantités un peu importantes, il est bon d'agiter mécaniquement le mélange pour assurer une répartition rapide de l'iode dans toute la masse du liquide). Il se fait immédiatement un précipité cristallin jaune-soufre que l'on recueille et que l'on sèche. On obtient ainsi 1 g. 30 de benziodamidine.

Il arrive que, si l'addition d'iode a été trop rapide, le produit reste coloré en brun. On le purifie aisément par cristallisation dans le benzène, dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. Il se dépose par refroidissement lent en belles lamelles jaunes.

Le benzène séparé est agité avec une solution diluée d'hypo-sulfite de soude que l'on ajoute avec précaution, en quantité juste suffisante pour obtenir la décoloration du liquide. Par évaporation du benzène on obtient une nouvelle quantité de benziodamidine.

Composition. — Comme nous l'avons dit, la benziodamidine est un dérivé iodé de la benzamidine. L'analyse élémentaire de ce composé nous a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène. Substance 0,5892 ; eau 0,164 ; gaz carbonique 0,7453 soit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}^2\text{I}$
C o/o.	34,5	34,14
H o/o.	3,2	2,8

(¹) J. BOUGAULT et P. ROBIN, *C. R.*, CLXXI, p. 38 (1920).

Le dosage d'iode donne :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^7N^2I$
I o/o.	51,7 et 51,5	51,6

Sa composition centésimale correspond donc à celle d'un dérivé monosubstitué de la benzamidine. Sa formule brute peut s'écrire :



Propriétés. — La benziodamidine fond à 117^0 en se colorant fortement. Pourtant l'altération du composé après fusion est assez faible et on peut en récupérer la majeure partie par dissolution dans le benzène, décoloration ménagée par une solution d'hyposulfite de soude, puis évaporation du benzène à l'obscurité.

La benziodamidine, manipulée à l'air émet une odeur particulière rappelant celle des hypochlorites alcalins.

Elle est insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans l'alcool, l'acétone, l'éther (solutions qui s'altèrent rapidement par transformation en iodoforme); elle est également soluble dans le chloroforme et le benzène. Sa solubilité dans ce dernier liquide atteint 2 à 3 o/o à froid et environ 20 o/o à l'ébullition : ce solvant est donc tout indiqué pour sa purification.

L'insolubilité de la benziodamidine dans l'eau permet, en se plaçant dans les conditions suivantes, de caractériser la benzamidine à la dilution de 1/1000 :

0,10 de chlorhydrate de benzamidine sont dissous dans 100 cc. d'eau. On ajoute 1 g. de carbonate de soude cristallisé, puis 1,5 cc. de solution d'iode au 1/5^e. La liqueur reste colorée en brun chocolat très trouble. On ajoute alors de la lessive de soude goutte à goutte jusqu'à teinte ambrée. Au bout de quelques instants on a un précipité très net du composé iodé. Si on le recueille et qu'on le sèche on obtient 0,05 de composé formé.

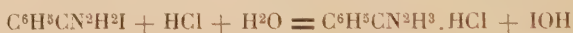
La benziodamidine est très stable à l'air. On peut la conserver pendant très longtemps sans autre altération qu'un

léger brunissement. Même en solution dans le benzène elle est assez stable et résiste à quelques minutes d'ébullition.

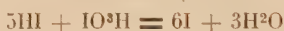
Contrairement aux amides hypoïdeux, éminemment instables, elle n'est pas altérée au contact de l'eau pure. Par contre si l'eau est acidulée, même faiblement, elle se décompose avec mise en liberté d'iode. Nous touchons là à la propriété la plus caractéristique de la benziodamidine.

L'iode de la benzamidine y est engagé comme dérivé de l'acide hypoïdeux. — C'est ce que nous allons montrer par les expériences suivantes :

Traitée par l'eau en présence d'un acide, la benziodamidine est saponifiée avec mise en liberté d'acide hypoïdeux :



qui réagit sur lui-même pour donner de l'iode et de l'iodate :

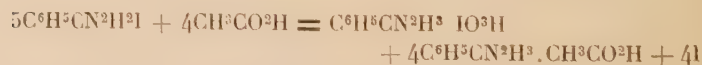


soit globalement :



donc en milieu acide, 1/5^e de l'iode mis en jeu sous forme d'acide hypoïdeux se retrouve sous forme d'acide iodique, 4/5^e passant à l'état d'iode.

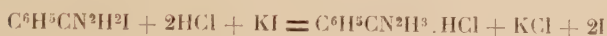
Si on fait réagir sur 1 g. de benziodamidine 1/2 cc. d'acide acétique cristallisable dilué dans 15 centimètres cubes d'eau, qu'on élimine l'iode, soit en l'extrayant au moyen d'un solvant approprié soit en le chassant par volatilisation au bain-marie, la solution doit laisser par évaporation un résidu qui contient 1/5 de l'amidine mise en œuvre à l'état d'iodate, 4/5 à l'état d'acétate :



Le calcul montre que le résidu doit peser 0 g. 824; l'expérience donne 0 g. 79. On constate la présence d'iodate dans le résidu. Le titrage de l'iode libéré est aussi très voisin de

ce qu'exige l'équation ci-dessus. Mais cette réaction se prête difficilement à des déterminations quantitatives.

La même expérience étant effectuée en présence d'iodure de potassium, l'iodate est entièrement détruit et il y a mise en liberté de 2I par molécule de benziiodamidine suivant l'équation :



avec les proportions suivantes : 0 g. 1335 de benziiodamidine, 0 g. 50 d'iodure de potassium dissout dans 20 cc. d'eau et 1 cc. d'acide chlorhydrique, le dosage de l'iode mis en liberté donne 0,1374 d'iode. Le calcul, d'après l'équation ci-dessus, exige 0,1377.

Si on fait réagir la benziiodamidine sur une solution d'hyposulfite de soude, celui-ci est oxydé en sulfate : *réaction que donne l'acide hypoïodeux et non l'iode libre.*

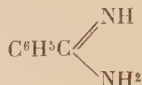
La benziiodamidine est également détruite par les solutions d'alcalis libres avec formation d'iodure et d'iodate alcalin.

Les solutions de benziiodamidine dans l'alcool et l'acétone s'altèrent très rapidement avec formation d'iodoforme. Cette réaction se produit même en présence d'un grand excès d'eau : 0,50 de benziiodamidine sont traités par 2 cc. d'eau et deux gouttes d'alcool. Le lendemain on constate la formation d'iodoforme. Avec l'acétone, dans les mêmes conditions, la réaction est totale en 24 heures.

Toutes ces réactions conduisent à la même conclusion : la benziiodamidine, fonctionne en présence d'eau acidulée, comme une molécule d'acide hypoïodeux uni à une molécule de benzamidine ; en effet dans les réactions décrites, après destruction de l'acide, on retrouve la benzamidine.

Constitution. — L'analyse montre que la benziiodamidine dérive de la benzamidine par substitution d'un atome d'hydro-

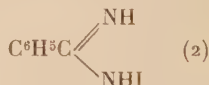
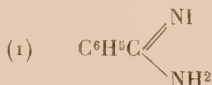
gène par un atome d'iode. La formule admise pour la benzamidine :



montre que la substitution ne peut conduire qu'à un dérivé iodé du noyau benzénique ou à un dérivé de substitution à l'azote.

- La manière d'être connue des dérivés iodés du noyau benzénique, et, d'autre part, les propriétés si spéciales de la benziiodamidine régénérant la benzamidine en manifestant les propriétés de l'acide hypoïdeux, montrent qu'on ne peut avoir affaire qu'à un dérivé iodé à l'azote.

Cette manière de voir comporte encore deux représentations, suivant que l'iode sera substitué dans le groupe NH ou dans le groupe NH². Nous pouvons donc figurer la constitution de la benziiodamidine par l'un des deux schémas suivants :



Nous avons cherché à établir quel schéma il convenait d'adopter. Mais les essais que nous avons effectués dans ce sens ne nous ont donné aucun résultat concluant.

C'est pour rappeler que l'iode est en relation directe avec la fonction amidine que nous avons appelé ces nouveaux composés les *iodamidines*, et le premier terme de la série, dérivant de la benzamidine, la *benziiodamidine*.

PRÉPARATION DE DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION IODÉS AU MOYEN DE LA BENZIODAMIDINE

Nous avons démontré, par une série d'expériences, que la benzamidine se présente comme un générateur d'acide hypoïdeux dont elle présente toutes les réactions d'oxydation. Le parallélisme se poursuit plus loin : elle est susceptible éga-

lement de donner des réactions d'iodation que l'on a coutume d'attribuer à l'acide hypoïodeux : passage de l'antipyrine, du thymol, de la vanilline à l'iodoantipyrine, l'iodothymol, l'iodovanilline.

La facilité avec laquelle on obtient ces dérivés, les conditions particulièrement douces de la réaction (absence d'alcalis caustiques) laissent penser que la benziodamidine pourra, dans certains cas, être utilement employée comme agent d'iodation.

Action sur l'antipyrine. — La benziodamidine réagit sur l'antipyrine avec formation d'iodantipyrine. Si on opère en milieu neutre, la réaction est très lente : 0 g. 300 de benziodamidine sont triturés au mortier avec 0 g. 400 d'antipyrine, puis on délaie dans 2 cc. d'eau. On n'observe pas de réaction immédiate. Si on agite de temps en temps, on constate que la teinte jaune pâle de la pâte disparaît peu à peu ; au bout d'une dizaine d'heures la coloration a presque complètement disparu et on peut mettre en évidence la formation d'iodantipyrine.

Si on opère en milieu très légèrement acide, la réaction va beaucoup plus vite ; on n'observe pas de mise en liberté d'iode, comme cela a lieu pour la benziodamidine seule : 0 g. 500 de benziodamidine sont triturés avec 0 g. 700 d'antipyrine. Quand la poudre est bien homogène on ajoute un mélange de 10 cc. d'eau et 0 cc. 1 d'acide acétique. Au bout d'une demi-heure la réaction est achevée. On essore l'iodantipyrine formée. Pesée après dessiccation, on en trouve 0 g. 610, soit, en tenant compte de sa solubilité dans l'eau, un total de 0 g. 620 au lieu de 0,638 suivant la théorie. On peut donc dire que tout l'iode de la benziodamidine est passé à l'état d'iodantipyrine.

Nous ferons ici une remarque qui s'appliquera à toutes les réactions d'iodations obtenues à partir de la benzamidine : la réaction demande, pour être amorcée, une trace d'acide. Elle se poursuit ensuite, bien que le liquide devienne alcalin

par suite de la formation d'amidine. Il importe de mettre très peu d'acide, un excès est nuisible en provoquant une décomposition trop rapide de l'iodamidine avec mise en liberté d'iode.

Action sur le thymol. — La benziodamidine réagit sur le thymol avec formation d'iodothymol :

0 g. 40 de thymol sont triturés avec 1 g. de benziodamidine ; on ajoute 20 cc. d'une solution à 1/1000 d'acide acétique. On laisse en contact pendant 24 heures. Au bout de ce temps on obtient une pâte formée par de l'iodothymol impur.

La purification de ce corps est assez laborieuse. On parvient à avoir un produit pur (P. F. 69°) en essorant pendant longtemps le produit brut entre des doubles de papier buvard puis en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Action sur la vanilline. — La benziodamidine réagit de même sur la vanilline avec formation d'iodovanilline.

Pour purifier celle-ci, on fait cristalliser le produit dans l'alcool à 60° qui élimine la vapilline non combinée, puis on le dissout dans une solution de carbonate de soude qui élimine une résine insoluble. Enfin après précipitation par l'acide chlorhydrique une dernière cristallisation dans l'alcool donne un produit fondant à 180° que nous avons identifié avec l'iodovanilline préparée en suivant les indications de Carles ⁽¹⁾ qui donne 174° comme point de fusion.

..

Ce passage si facile de la benziodamidine à l'iodantipyrine l'iodovanilline, l'iodothymol établit entre tous ces corps une relation évidente et conduit à les considérer du seul point de vue expérimental, comme étant tous des dérivés hypo-iodés. Tous ces composés doivent prendre naissance par

(1) CARLES, *Bull. Soc. Ch.* (2), XVII, 12.

fixation d'une molécule d'acide hypoiodéux, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau.



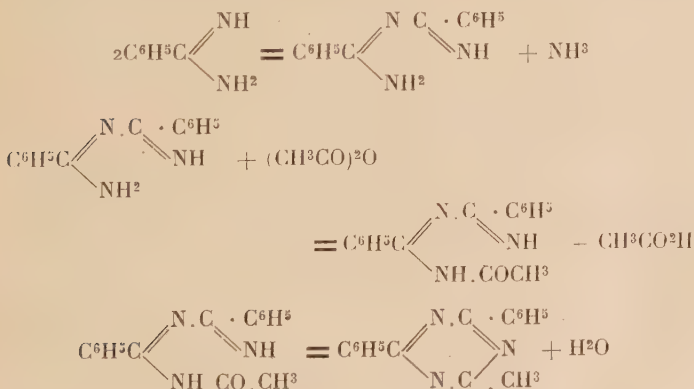
Mais si leur origine est la même, leurs propriétés, en particulier la stabilité très différente de leur iode, et surtout leur manière d'être si différente vis-à-vis de l'iodure de potassium en présence d'acide chlorhydrique, oblige à les séparer en deux groupes : le premier du type de la benzamidine dans lequel viennent se ranger l'iodure d'azote, l'iodure de cyanogène, etc., et le second comprenant les dérivés iodés du noyau benzénique dans lesquels l'iode est particulièrement stable.

Entre les deux groupes se place l'iodantipyrine qui réagit sur l'iodure de potassium en milieu chlorhydrique et qui se distingue des autres composés du groupe de la benzamidine en ce qu'il est sans action sur l'iodure de potassium en milieu acétique.

CHAPITRE II

Action de l'anhydride acétique sur la benziodiamine

La benzamidine traitée par l'anhydride acétique réagit suivant les équations successives suivantes (Pinner) avec formation de diphenylméthylecyanidine :



Comme dans ce processus les trois atomes d'hydrogène du groupe amidine sont intéressés, nous avons voulu voir ce qui se passerait dans l'action de l'anhydride acétique sur la benziodamidine. Nous espérions obtenir un dérivé acétylé dont la constitution nous aurait peut-être permis de fixer la structure de la benziodamidine. Le résultat a été tout autre. A la vérité, il y a bien réaction, mais on obtient un nouveau produit, contenant plus d'iode que la benziodamidine et qui, par l'action de l'eau ou des alcalis étendus libère de l'acide acétique.

Préparation. — On fait tomber par petites portions, dans 12 cc. d'anhydride acétique, 4 g. de benziodamidine finement pulvérisé, en agitant et en refroidissant.

On constate que les premières portions se dissolvent avec échauffement et légère coloration du liquide; en continuant les additions, il se précipite une poudre jaune d'or.

Le produit est essoré, lavé avec un peu de benzène pour éliminer l'anhydrique acétique interposé, puis séché dans le vide sulfurique. Dans ce qui va suivre, nous désignerons ce composé par la lettre S.

Si on abandonne à l'évaporation spontanée l'anhydride acétique provenant de la réaction ci-dessus, il laisse déposer des cristaux fondant à 118° après purification (cristallisations dans l'eau) et que l'on a identifié avec la diphenylméthylcyanidine préparée par la méthode de Pinner (action de l'anhydride acétique sur la benzamidine. Pinner donne 110° comme point de fusion).

Propriétés. — Le composé S fond à 135° avec décomposition (mise en liberté d'iode). Il est très peu soluble dans le benzène et le chloroforme qu'il colore en violet, un peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, mais il réagit sur ces solvants comme la benziodamidine avec formation d'iodoforme. Il est décomposable à froid par l'eau, avec mise en

(¹) J. BOUGAULT et P. ROBIN, *C. R.*, CLXXII, p. 452, 1921.

liberté d'iode ; nous reviendrons plus loin sur cette décomposition.

Composition. — Si on dose l'iode du composé S après réduction par le bisulfite de soude puis acidulation nitrique au moyen du nitrate d'argent, on trouve 55 o/o d'iode. La benziodamidine titrant 51 o/o d'iode le composé S n'est donc certainement pas un dérivé acétylé de la benziodamidine.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène nous a donné les résultats suivants :

I-0,706 du composé S ont donné :	H ² O	0,173	CO ²	0,708
II-1,003	—	—	0,249	— 1,015

on en déduit la composition élémentaire suivante :

	I	II
C o/o	27,3	27,5
H o/o	2,73	2,75

Tout l'iode du composé S est à l'état de dérivé hypo-iodéux. — Le composé S traité par l'iodure de potassium en liqueur acide libre une quantité considérable d'iode :

0,520 de composé S sont introduits dans un flacon bouché avec 10 cc. de solution à 5 o/o d'iodure de potassium, 1 cc. d'acide chlorhydrique, 50 cc. d'eau et 30 cc. de benzène. On agite jusqu'à disparition du produit (la réaction est assez rapide si le composé S a été récemment préparé ; elle peut demander plusieurs heures s'il est préparé depuis quelques mois). On titre l'iode libéré par l'hyposulfite de soude N/10 ; on trouve ainsi 108,7 d'iode o/o du composé S (moyenne de deux dosages). En admettant que la moitié de l'iode provient de l'iodure de potassium, l'autre moitié du composé S, on trouve que celui-ci contient 54,4 o/o d'iode hypo-iodéux, chiffre concordant avec celui obtenu dans le dosage par le nitrate d'argent.

Action des alcalis sur le composé S. — 0 g. 500 du composé S sont triturés avec 0 g. 50 de carbonate de soude sec. On ajoute 10 cc. d'eau ; on ne constate pas de mise en liberté

d'iode. Après quelques heures de contact, il reste une poudre insoluble, moins colorée que le produit initial, soluble dans le benzène, fondant après purification à 117° et qui présente toutes les réactions de la benziodamidine.

Par acidulation chlorhydrique des eaux-mères on obtient un abondant dégagement d'iode (présence d'iodure et d'iodate dans la liqueur); on peut en outre y caractériser de l'acide acétique : 1^o par la réaction colorée que cet acide donne avec le perchlorure de fer; 2^o par la formation de cacodyle par calcination avec l'acide arsénieux.

Le composé S est donc formé de benziodamidine à laquelle sont ajoutés les éléments de l'acide acétique et de l'acide hypoïodeux.

Si au lieu de carbonate de soude, nous faisons agir la soude diluée en excès, la benziodamidine est également attaquée et nous ne trouvons plus que les produits de destruction de l'acide hypoïodeux (iodure et iodate) de l'acide acétique et de la benzamidine.

Constitution. — La formule que nous adopterons pour représenter le composé S devra tenir compte : 1^o du fait que tout l'iode est à l'état hypoïodeux; 2^o des produits d'hydrolyse trouvés plus haut.

Nous avons d'abord supposé que le composé S résultait de la combinaison d'une molécule de benziodamidine et d'une molécule d'acétate d'iode :



ce qui rendait bien compte de l'état spécial de l'iode dans la molécule; mais cette formule exige 25 o/o de carbone et 58,8 o/o d'iode, ce qui cadre mal avec les résultats analytiques donnés plus haut : C o/o = 27,5, I o/o = 55.

En admettant que le composé S résulte de la combinaison d'une molécule d'un composé nouveau la benzodiiodamidine

et d'une molécule d'anhydride acétique, c'est-à-dire en lui attribuant la formule :



on rend compte de toutes les propriétés que nous avons reconnues à ce corps. La composition centésimale théorique est alors très voisine de celle trouvée expérimentalement.

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^3\text{I}^3$ 1 mol. benziodamidine + 1 molécule acétate d'iode		Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{I}^3$ 1 mol benzodiiiodamidine + 1 mol anhydride acétique		Trouvé
C o/o	25	27,8		27,5
H o/o	2,31	2,53		2,75
I o/o	58,8	53,6		54,4 et 55

Nous pouvons interpréter de la façon suivante la réaction qui donne naissance au composé S.

Sous l'influence de l'anhydride acétique, deux molécules de benziodamidine réagissent l'une sur l'autre pour donner une molécule de benzamidine et une molécule de benzodiiiodamidine :



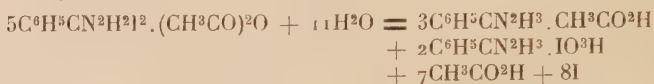
La benzodiiiodamidine se sépare en entraînant une molécule d'anhydride acétique.

La benzamidine formée réagit sur l'anhydride acétique pour donner la diphenylméthylcyanidine, suivant les équations données plus haut. Nous avons du reste signalé la présence de ce produit dans la préparation du composé S.

Action de l'eau sur le composé S. — L'eau réagit à froid sur le composé S avec mise en liberté d'iode. Cette action se fait avec une vitesse très différente suivant que le composé S est de préparation plus ou moins ancienne. Quand elle est complète, on peut constater que, outre l'iode en grande partie précipité, la liqueur contient de l'acétate et de l'iodate de benzamidine.

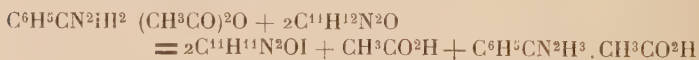
Il y a hydrolyse de l'anhydride acétique d'une part avec formation d'acide acétique et de la benzodiiiodamine avec mise en liberté d'acide hypoiodéux. Celui-ci, en milieu acide,

réagit sur lui-même pour donner de l'iodure et de l'iodate. On peut représenter l'ensemble des réactions qui se produisent par l'équation globale suivante :



0,100 de composé S sont chauffés au bain-marie avec de l'eau. On renouvelle celle-ci jusqu'à départ complet de l'iode, puis on sèche jusqu'à poids constant. On trouve 0 g. 23 de résidu (le calcul exige 0,238), dans lequel on caractérise la benzamidine : 1° par transformation ou trichloracétate (P. F. 140°); 2° par formation de benziodamidine. On constate en outre que le résidu ne dégage pas d'iode par acidulation, mais que l'addition à la solution acide d'iodure de potassium détermine une mise en liberté abondante d'iode, d'où on conclut à la présence d'iodate.

Action du composé S sur l'antipyrine. — 0 g. 300 du composé S sont triturés avec 0,600 d'antipyrine de façon à obtenir une poudre bien homogène; on ajoute 10 cc. d'eau. Il n'y a pas d'iode mis en liberté. La teinte primitivement jaune du mélange disparaît assez rapidement. Après 1 heure de contact, la réaction est terminée. On a ainsi obtenu de l'iodantipyrine que l'on lave avec un peu d'eau et que l'on pèse. Le poids d'iodantipyrine recueilli est très voisin de celui qu'exige l'équation suivante :



Les deux atomes d'iode de la diiodoamidine réagissent donc sur l'antipyrine pour donner de l'iodantipyrine.

En résumé, le composé S donne toutes les réactions de la benziodamidine avec cette différence qu'il apporte, par molécule mise en œuvre deux molécules d'acide hypoïodeux. De plus la mise en liberté d'acide acétique par hydratation de l'anhydride contenu dans la molécule rend toutes ces réactions spontanées.

CHAPITRE III

Action de l'iode et de la soude sur la paratolylamidine
Paratolyliodamidine

La paratolylamidine traitée par l'iode et la soude dans les conditions de préparation de la benziiodamidine, donne un précipité jaune pâle de paratolyliodamidine.

Le composé ainsi obtenu fond à 134-135°, avec décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène qui peut être utilisé pour le purifier par cristallisation. Il se dissout dans l'alcool et l'éther mais les solutions ainsi obtenues sont instables et donnent rapidement de l'iodoforme.

Il présente toutes les réactions d'oxydation et d'iodation que nous avons décrites en détail à propos de la benziiodamidine. Notamment, il dégage deux atomes d'iode par molécule si on le fait réagir sur l'iodure de potassium en milieu acide :



0 g. 300 de paratolyliodamidine dégagent 0 g. 2908 d'iode. En considérant que la moitié de l'iode provient de l'iodamidine, on trouve pour la teneur de celle-ci en iode hypoïdeux 48,46 o/o au lieu de 48,8 o/o théorie.

L'analyse élémentaire de ce corps nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}^2\text{I}$
C o/o	37,3	36,92
H o/o	3,53	3,46

Action de l'anhydride acétique sur la paratolyliodamidine. — Quand on fait tomber de la paratolyliodamidine dans de l'anhydride acétique, tout semble se passer comme dans le cas de la benziiodamidine : on observe une dissolution du produit avec échauffement puis une poudre se précipite. Seulement le produit ainsi obtenu a une teneur en

iode variable et très inférieure à celle qui correspond à la formule adoptée pour le composé S dans le chapitre précédent :



Nous avons pensé que notre produit était souillé de ditolylméthylcyanidine, produit secondaire de la réaction dont la solubilité dans l'anhydride acétique pouvait être moindre que celle du dérivé correspondant dans la préparation du composé S. Nous nous sommes donc appliqués à recueillir les premières portions précipitées. Nous les avons trouvées formées d'acétate de paratolylamidine. L'insolubilité de cet acétate dans les solvants organiques et l'altération très rapide du composé diiodé en présence d'eau ont rendu impossible la purification de ce dernier composé.

CHAPITRE IV

Paraméthoxybenziodamidine. Méthylènedioxybenziodamidine

1° PARAMÉTHOXYBENZIODAMIDINE



La paraméthoxybenzamidine provenant de l'hydrolyse de la triparaméthoxyphénylcyanidine traitée par l'iode en liqueur rendue alcaline par la soude donne de suite un précipité cristallin jaune pâle de paraméthoxybenziodamidine.

Ce composé fond à 117° avec décomposition. Bien que son point de fusion soit le même que celui de la benziodamidine, ces deux corps sont différents ; nous nous en sommes assuré en prenant le point de fusion du mélange des deux : il y a abaissement notable.

Il présente toutes les réactions des iodamidines, notamment traité par l'iode en liqueur faiblement acide il dégage de l'iode.

2° MÉTHYLÈNEDIOXYBENZIODAMIDINE



On l'obtient par action de l'iode et de la soude sur la

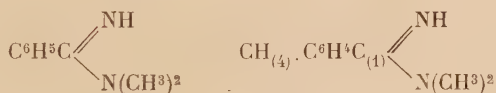
méthylènedioxybenzamidine provenant de l'hydrolyse de la triméthylènedioxycyanidine.

Composé jaune pâle cristallisé en paillettes fondant à 135°-137°. Il donne toutes les réactions des iodamidines.

..

3° Nous avons cherché à étendre la réaction qui donne naissance aux iodamidines et à préparer des iodamidines substituées. Nous pensions pouvoir tirer, de cette préparation, des conclusions sur la position occupée par l'iode dans la molécule des iodamidines.

Dans ce but, nous avons préparé la diméthylbenzamidine dissymétrique et la diméthylparatolybenzamidine dissymétrique :



L'action de l'iode en liqueur alcaline, dans les conditions de préparation des iodamidines ne nous a donné que des huiles jaune pâle très instables se décomposant très rapidement avec mise en liberté d'iode et formation de l'amide correspondante à l'amidine considérée.

Cette instabilité ne nous a pas permis d'en faire une étude suffisante pour pouvoir conclure à l'existence des iodamidines substituées.

CONCLUSION

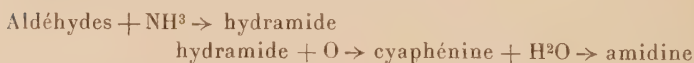
En résumé, notre étude de l'action de l'iode en présence d'alcali sur quelques composés organiques à fonction azotée nous a permis :

1^o De donner, par action de l'iode en présence de carbonate de soude sur les oximes, un procédé de préparation simple et rapide des peroxydes d'oximes nucléaires et d'obtenir quelques peroxydes nouveaux.

2^o Reprenant l'étude des peroxydes d'oximes nous en avons précisé et élucidé le mode de décomposition et d'oxydation. Nous avons pu obtenir ainsi quelques composés nouveaux de la série des oxoazoximes et des azoximes.

3^o L'action de l'iode en présence de carbonate de soude sur les hydramides nous a donné un nouveau mode d'obtention des cyaphénines. Au cours de cette étude nous avons établi que l'hydrolyse des cyaphénines conduisait aux amidines.

Nous sommes donc arrivés à passer par une voie toute nouvelle des aldéhydes aux amidines :



4^o L'action de l'iode et de la soude sur les amidines nous a permis d'obtenir les premiers termes d'une nouvelle série organique, celle des iodamidines.

5^o Bien que nous n'ayons pas pu obtenir de diiodamidine libre, l'action de l'anhydride acétique sur la benziodamidine nous a donné un composé que nous sommes conduits à considérer comme formé par la combinaison d'une molécule de benzodiiiodamidine et d'une molécule d'anhydride acétique.

COMPOSÉS POUR LESQUELS NOUS AVONS DONNÉ
UN NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION OU D'OBTENTION

	Pages
Peroxyde de benzaldoxime	11
Peroxyde d'anisaldoxime	20
Dibenzénylazoxime	11
Dibenzényloxoazoxime	13
Benzénylhydrazoximaminobenzylidène	35
Cyaphénine	40
Triparaméthoxyphénylcyanidine	44
Triméthylènedioxyphénylcyanidine	47
Benzamidine	41
Anisamidine	45
Pipéronylamidine	48

COMPOSÉS NOUVEAUX DÉCRITS DANS LE PRÉSENT
TRAVAIL

Diiododibenzényl ^{az} oxime $C^{14}H^{10}N^2O^2I^2$. P. F. 140 ⁰	14
Dianisénylazoxime $C^{16}H^{14}N^2O^2$. P. F. 135 ⁰	26
Dianysényloxoazoxime $C^{16}H^{14}N^2O^3$. P. F. 182 ⁰	25
Peroxyde de pipéronaldoxime $C^{16}H^{12}N^2O^6$. P. F. 134 ⁰	27
Dipipéronénylazoxime $C^{16}H^{10}N^2O^5$. P. F. 208 ⁰	31
Dipipéronényloxoazoxime $C^{16}H^{10}N^2O^6$. P. F. 190 ⁰	29
Peroxyde d'oxime cinnamique. $C^{18}H^{16}N^2O^2$. P. F. 119 ⁰	32
Peroxyde d'oxime orthonitrobenzoïque $C^{14}H^{10}N^3O^6$. P. F. 117 ⁰	33
Benziodamidine $C^7H^7N^2I$. P. F. 117 ⁰	52
Paratolyliodamidine $C^8H^9N^2I$. P. F. 134 ⁰ -135 ⁰	65
Paraméthoxybenziodamidine $C^8H^9N^2OI$. P. F. 117 ⁰	66
Méthylènedioxybenziodamidine. $C^8H^7O^2N^2I$. P. F. 135 ⁰ -137 ⁰	66
$C^6H^5CN^2I^{12}(Cl^{32}CO)^2O$. P. F. 135 ⁰	63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des propriétés magnétiques des corps ;
leurs rapports avec la constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 avril 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 25 avril 1921.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

